

放射光X線による高圧下FeSe系超伝導体の研究

著者	山本 義哉
学位名	博士（理学）
学位授与機関	関西学院大学
学位授与番号	34504甲第663号
URL	http://hdl.handle.net/10236/00027322

博士論文

放射光 X 線による高圧下 FeSe 系超伝導体の研究

関西学院大学大学院
理工学研究科 物理学専攻

山本義哉

2018 年 3 月

概要

鉄系超伝導が発見された後、様々な測定手法や理論計算により、鉄系超伝導の発現機構には磁気揺らぎや軌道揺らぎが重要だと考えられてきた。しかしまだ、磁気揺らぎ、軌道揺らぎと超伝導の関係はクリアでなく、どちらの揺らぎが強く超伝導に影響しているのか議論が続いている。

本研究では、超伝導転移温度 T_c を変えるのに良いパラメーターである圧力を変えながら、結晶構造や電子・スピン状態などのパラメーターを測定することで、超伝導相図と様々な物理量との関係を研究し、その背景にある磁気揺らぎや軌道揺らぎとの関係を考察する。鉄系超伝導体を加圧すれば、FeSe面の2次元性と状態密度などの電子構造が変化し、徐々に T_c が変わっていく事が予想される。しかし、 $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ や $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ では驚くことに、さらなる加圧により、低圧の超伝導相 (SC-I) に加え、高圧の超伝導相 (SC-II) が出現することが発見された。 $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ の SC-II 相の T_c は現在バルクの鉄系超伝導で最高の $T_c = 55 \text{ K}$ とほぼ同じである上、SC-I 相の T_c よりも高い。このような FeSe 系において、1 次転移的な相図の変化があるという事は、結晶構造や電子構造がそこで大きく変化している可能性がある。そのため、このような SC-II 相が出現するこのような物質は、超伝導と様々なパラメーターとの相関を調べるのに良い試料であり、超伝導発現の理解につながると考えられる。

本研究では、 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ と $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ に対して、SC-I 領域から SC-II 領域を通して結晶構造と電子構造の圧力変化を包括的に調べた。 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ の X 線回折、X 線発光・吸収分光、メスバウアー測定により、 c 軸方向の格子定数や局所磁気モーメントの圧力変化が SC-I と SC-II の間で異なる振る舞いを見せ、Tetragonal (T) 構造から c 軸方向に縮まった collapsed Tetragonal (cT) 構造へ転移している事が示唆された。さらに、 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 試料特有の相分離問題を回避するために、 $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ に対しても同様の測定を行った。 $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ では、不純物相と超伝導相の区別が付きやすく、また超伝導体積分率も大きいので、 $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ は $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ に比べて超伝導を調べる上でより良い試料であると言える。実験結果では、 c 軸の圧力変化においてクリアな収縮が見られ、T→cT 転移を引き起こしている事と結論付けるデータが得られた。さらに、局所磁気モーメントの大きさは、SC-II 領域で増加しており、これは電子相関と比例すると考えられることから、SC-II の超伝導では電子相関が重要な要因になっている事が示唆できた。これは銅酸化物系超伝導と似通った性質であり、非常に重要な点だと言える。さらに、理論計算において、SC-I 領域では加圧によって一旦下がったスピントーナー因子（スピン揺らぎ）が、SC-II 領域では僅かに大きくなる振る舞いも見られた。近年発表された理論において、スピン揺らぎが軌道揺らぎを増大し、その軌道揺らぎが超伝導を引き起こしている可能性が示唆されており、このスピン揺らぎと軌道揺らぎの協奏理論では多くの実験を説明できるため有力な理論となっている。これも踏まえて、SC-I と SC-II の超伝導は、似通った構造を持つ他の物質との類推から、それぞれ異なった軌道揺らぎが発現していると推測できる。

本論文で見出した、電子相関の重要性和結晶構造やスピン／軌道揺らぎの新たな知見は、今後の高温超伝導の研究において重要な布石となるだろう。

目次

概要	3
目次	6
第 1 章 序論	7
1.1 超伝導の歴史	7
1.2 鉄系超伝導研究の歴史	8
1.2.1 結晶構造	8
1.2.2 相図	8
1.2.3 バンド構造	9
1.2.4 超伝導ギャップとペアリング対称性	10
1.2.5 スピン揺らぎによる超伝導機構の提唱	12
1.2.6 軌道揺らぎによる超伝導機構の提唱	13
1.2.7 構造に関する経験則	14
1.3 FeSe 系超伝導体	14
1.3.1 FeSe 系超伝導体の性質	14
1.3.2 ダブルドーム型超伝導	17
1.4 研究目的	17
第 2 章 原理	19
2.1 放射光	19
2.2 粉末 X 線回折	19
2.2.1 Debye-Scherrer 光学系	19
2.3 X 線発光分光・吸収分光	21
2.3.1 光学系	21
2.3.2 Fe $K\beta$ 発光分光	22
2.3.3 吸収スペクトル	24
2.3.4 Fe K -edge PFY-XAS	25
2.4 メスバウアー分光	26
2.4.1 基本的なメスバウアー分光	26
2.4.2 放射光メスバウアー分光	26
2.5 高圧実験	28
2.5.1 ダイヤモンドアンビルセル	28

2.5.2	ルビー蛍光法	29
第 3 章	$K_xFe_{2-y}Se_2$ の高圧下物性研究	31
3.1	$K_xFe_{2-y}Se_2$ の特徴	31
3.2	目的	35
3.3	試料	37
3.4	実験条件	38
3.4.1	高圧下粉末 X 線回折測定	38
3.4.2	高圧下 X 線発光分光・吸収分光測定	40
3.4.3	メスバウアー分光	45
3.5	実験結果	47
3.5.1	高圧下粉末 X 線回折	47
3.5.2	Fe $K\beta$ 発光分光	52
3.5.3	Fe K 端 X 線吸収分光	54
3.5.4	メスバウアー分光	56
3.6	考察	58
第 4 章	$(NH_3)_yCs_{0.4}FeSe$ の低温高圧下物性研究	61
4.1	$(NH_3)_yCs_{0.4}FeSe$ の特徴	61
4.2	目的	62
4.3	試料	62
4.4	実験条件	63
4.4.1	高圧下粉末 X 線回折測定	63
4.4.2	高圧下 X 線発光分光・吸収分光測定	65
4.5	実験結果	66
4.5.1	粉末 X 線回折	66
4.5.2	Fe $K\beta$ 発光分光	69
4.5.3	Fe K 端 X 線吸収分光	70
4.5.4	スピン感受率の理論計算	71
4.5.5	考察	74
第 5 章	総括	75
5.1	結論	75
5.2	今後の展望	77
参考文献		79
研究発表のリスト		85
謝辞		91

第 1 章

序論

この章では、鉄系超伝導を研究する重要性和本研究で対象となる FeSe 系超伝導体の物性を説明し、研究の目的を記す。

1.1 超伝導の歴史

1911 年に Hg で超伝導現象が見つかって以来、超伝導の研究が始まった。図 1.1 に超伝導転移温度 T_c の歴史的推移を示す。超伝導が発見されて 46 年後の 1957 年には、Bardeen, Cooper, Schrieffer らによって BCS 理論の提唱がなされ [1], Hg の超伝導は電子-格子相互作用によるクーペ対生成によるものだとされた。BCS 理論によれば、電子-格子相互作用を強くすると超伝導転移温度の上昇が期待されるが、電子-格子相互作用を強くし過ぎると格子が歪んでしまうため、最高の T_c は 40 K 程度だと考えられていた。

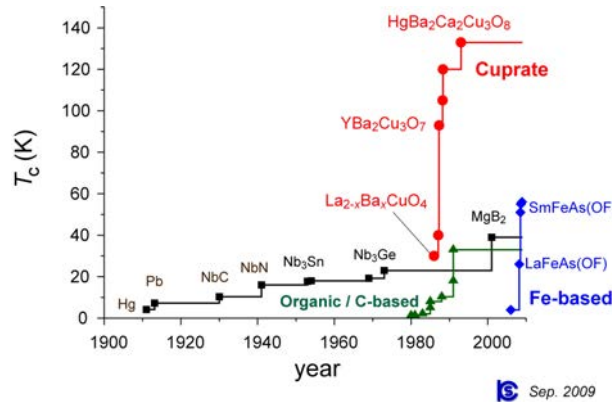


図 1.1 T_c の歴史的推移 [2]. 1911 年に Hg で超伝導が発見されて以来、超伝導の研究が始まり、有機超伝導、銅酸化物超伝導、鉄系超伝導が次々と発見された。

その後、1979 年には重い電子系 CeCu_2Si_2 で超伝導が発見された [3]. 強いクーロン力が働くこの系ではクーペ対の生成が BCS 理論では説明できず、非 BCS 超伝導の存在が示唆された。さらに、1987 年には BCS 理論で予想された最高転移温度 40 K を大きく超える 90 K で超伝導を起こす銅酸化物 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ が発見され [4], 銅酸化物系での高温超伝導体の探索が始まった。2005 年には、 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ で最高超伝導転移温度 $T_c = 166$ K を記録している [5].

超伝導が発見された当初は、その物理的興味から超伝導の研究がなされていた。しかし、銅酸化物系で液体窒素の沸点 (77 K) を超える T_c が見つかった以来、その電氣的・磁氣的特性を活かした産業利用がなされており、今日の超伝導研究の大きな目標はより高い T_c の探索およびそのための高温超伝導機構の理解にある。

1.2 鉄系超伝導研究の歴史

超伝導は様々な物質で発見され続けたが、超伝導には完全反磁性を伴うため、Fe 族などの強磁性を象徴する物質を用いた超伝導体の合成はあまり試みられなかった。しかし、2008 年に $T_c = 26$ K を持つ鉄系超伝導体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ が発見されて以来 [6]、鉄系超伝導体の研究が盛んになされてきた。現在、鉄系のバルクでの最高 T_c は $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ で $T_c = 55$ K を記録している [7]。さらに、 SrTiO_3 の基板上に成長させた単層 FeSe 膜は 65–100 K の高い T_c を持つなど [8, 9]、FeSe 系の超伝導は液体窒素の沸点 77 K を越える T_c を持つポテンシャルがあると考えられる。

しかし、未だ鉄系超伝導体は銅酸化物系の最高転移温度を超えていない。それでも、鉄系超伝導の研究が熱心になされているのには理由がある。高い超伝導転移温度を持つ物質の探索はもちろんのこと、鉄系超伝導体は銅酸化物超伝導体と共通して 2 次元原子面を舞台にしていたり、超伝導相が磁気秩序相と隣接しているため、これらの物質を比較して物性が議論できるのではないかと考えられるからである。いずれにしても、鉄系超伝導体は現代物理学における未解決のテーマを多く含んでおり、まだまだ発展途上にある。

1.2.1 結晶構造

鉄系超伝導体の $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ が発見された 2008 年から数年の内に、さまざまな鉄系超伝導体が作成された。これまで、様々な結晶構造を持つ物質が合成されてきたが、図 1.2 のように、ほとんどの鉄系超伝導体は Fe の周りに As/Se が結合した四面体が連なったような FeAs/FeSe 層を持ち、超伝導はこれらの層に関係するとされている [10]。単純な FeSe 以外の鉄系超伝導体は FeAs/FeSe 層とスペーサー層と呼ばれる層のサンドイッチ構造をとる。後にも示すが、単純な FeAs やキャリア濃度が十分でない FeAs 系は超伝導を示さない。このように、FeAs/FeSe 層の 2 次元面が超伝導に関わっており、銅酸化物系の超伝導と類似性を持つことから、発見当初から実験・理論の両面で急速に研究が進められた。

1.2.2 相図

初めに見つかった鉄系超伝導体の $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ を例に挙げて、鉄系超伝導体の特徴を見ていく。図 1.3(b-c) に示すように、O を F に置換することで、キャリアドーピングを変化させると反強磁性が消えた後に超伝導が発現し、異なるキャリアドーピング量で異なる T_c を示す。この場合、図 1.3(a) の O サイトの O^{2-} を F^- に置換することによって、FeAs 面に電子をドーピングできる。このキャリアドーピングによって、母物質である LaFeAsO の反強磁性が消え、超伝導が出現する。また、母物質を加圧することでも超伝導が発現し [10]、いずれも反強磁性相と超伝導相が隣接する。反強磁性と超伝導がこの相図で隣り合っていることから、この境界では反強磁性になるか超伝導体になるか、この系は迷っていることになる。そのため、反強磁性オーダーは壊れているが反強磁性になりたいという“揺らぎ”を媒介とする事でクー

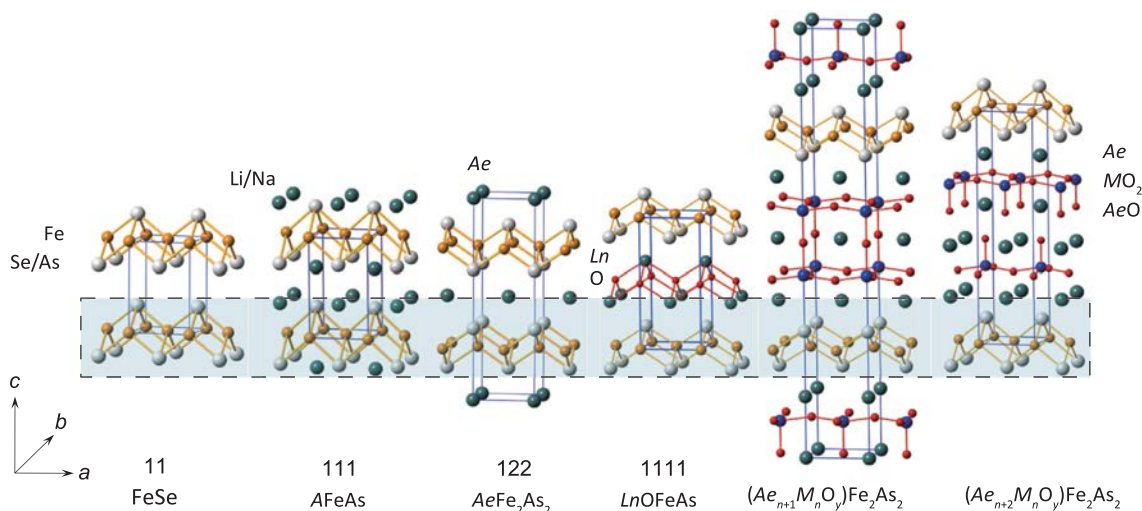


図 1.2 FeSe/FeAs 層を持つ鉄系超伝導体 [11]. FeSe 以外はスペーサー層をもっており、サンドイッチ構造を取る. 組成比を用いて 11 系, 111 系, 122 系, 1111 系などと呼ばれる.

パーペアを作って超伝導状態が発現していると考えられるため, 磁性の揺らぎが重要ではないかと考えられた.

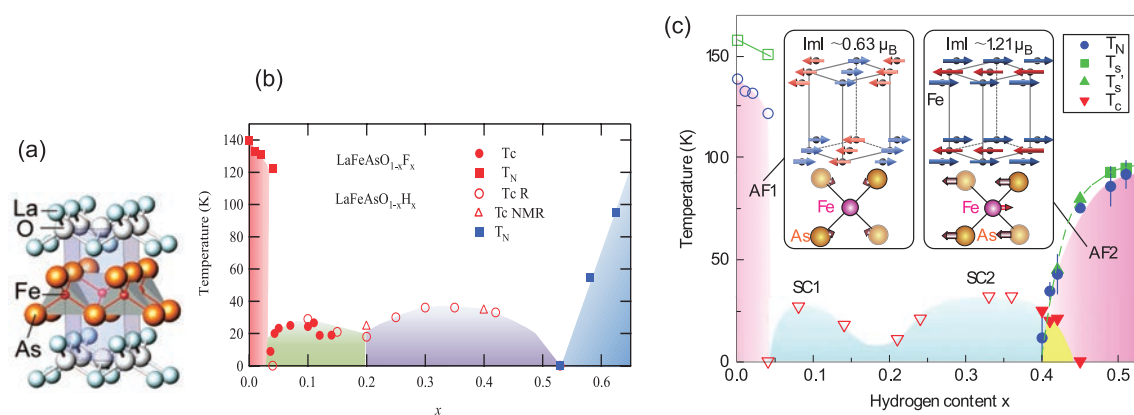


図 1.3 (a) $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の結晶構造 [12]. (b) $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ と $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の x - T 相図 [13]. H 置換は F 置換と同じドーピング効果がある事が分かっている. (c) $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の x - T 相図. $x = 0$ 付近と $x = 0.5$ 付近では図のようなストライプ型の反強磁性 (AF) が見つかっている [14].

1.2.3 バンド構造

当初, $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の超伝導について理論面からも研究がなされた. 伝導を担う FeCh/FePn 面 (Ch と Pn は第 16 属元素のカルコゲン, 第 15 属元素ニクトゲンを表す) が 2 次元正方格子を形成する点では銅酸化物超伝導体の CuO_2 面と類似しているが, Cu の $3d_{x^2-y^2}$ 軌道が O の p 軌道と混成して 1 つのフェルミ面を形成する銅酸化物とは異なり, 鉄系超伝導体は, Fe の 5 つの $3d$ 軌道が Ch/Pn の

p 軌道と混成して多数の電子フェルミ面とホールフェルミ面を形成し、多軌道・多バンドの特徴を持つ [15, 16]. 図 1.4(a) に示すように、バンド構造がフェルミ面に多くのバンドが横切っている状態になっており、これらのフェルミ面付近のバンドは Fe $3d$ の 5 つ全ての軌道が寄与していることが計算されている. 図 1.4(b) には、 k 空間でのフェルミ面の様子を示す. 中央の Γ 点付近と周りの M 点付近にフェルミ面が存在している. バンド構造において、図 1.5 に示すように、バンドのフェルミ面の横切り方に

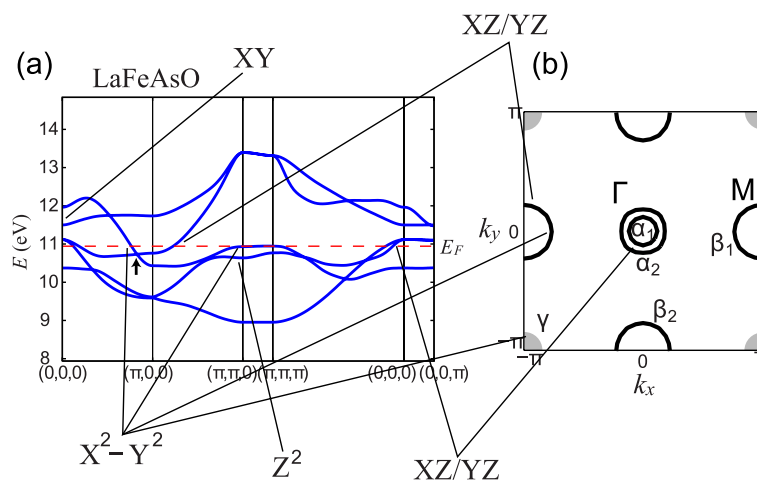


図 1.4 (a) LaFeAsO のバンド構造 [15]. Fe の 5 つの $3d$ 軌道が複雑に入り組んでいる. (b) 第一ブリルアンゾーンにおける Fermi 面の断面図 ($k_z = 0$). Γ 点まわりにホール面, M 点まわりに電子面が存在する.

よって、ホール面や電子面などと呼ばれている. 一般的に鉄系超伝導体では、図 1.4 で示したように、 Γ 点まわりにホール面, M 点まわりに電子面が存在するのが特徴である. さらに、図 1.6 のように詳細を

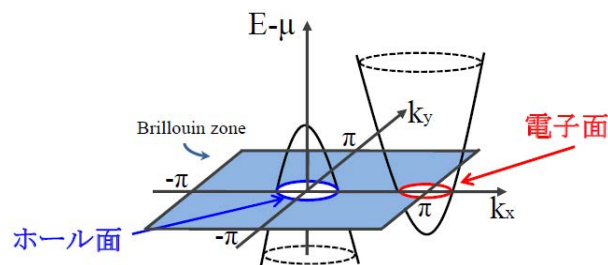


図 1.5 ホール面と電子面の概念図.

見てみると、フェルミ面付近のバンドは Fe $3d$ がほとんどを占めており、加えて As $4p$ が少し混成している状態である. さらに、 k_z も加えた 3 次元的なフェルミ面は筒状の構造になっており、 k_z 依存性はあまり大きくない. これは、鉄系超伝導体が 2 次元面構造である事と対応している.

1.2.4 超伝導ギャップとペアリング対称性

強磁性体が磁化、強誘電体が電気分極で特徴づけられるように、超伝導は超伝導ギャップ関数によって特徴づけられる. 2 つの電子 (フェルミ粒子) がクーパーペアを作ると、ボース粒子として振る舞う.

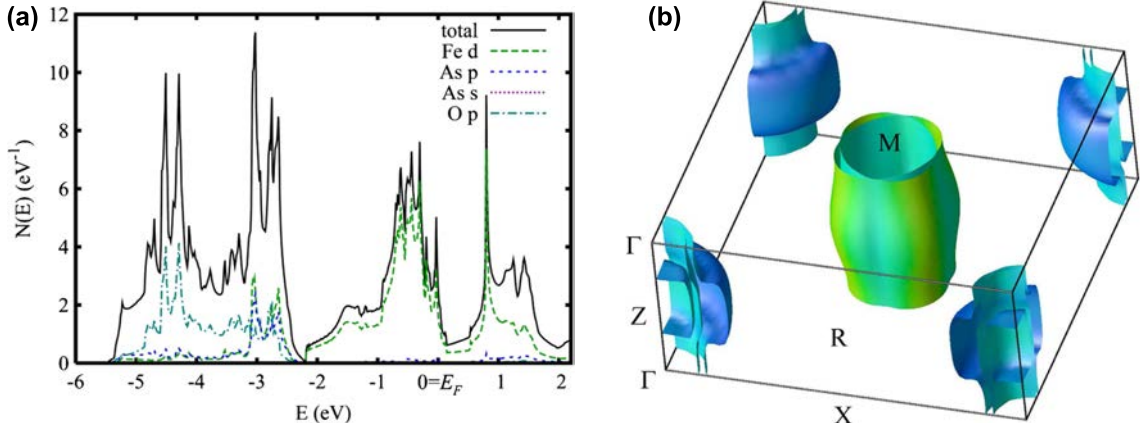


図 1.6 LaFeAsO のバンド計算 [17]. (a) LaFeAsO の状態密度. フェルミレベルではほとんど Fe の 3d 軌道が支配している. (b) LaFeAsO のフェルミ面の形状. 上までのブリルアンゾーンのとおり方が違う事に注意.

このとき、ボーズ粒子であれば、フェルミ粒子のように同じエネルギー順位にスピンの異なる 2 つの電子しか入れないという制限がなくなり、ボーズアインシュタイン凝縮を引き起こす。したがって、温度を下げて T_c 以下になった時は、バンドがギャップを持った構造に変化する。このギャップの事を超伝導ギャップと呼び、ギャップの大きさはクーパーペアの強さを表している。BCS 理論では、超伝導ギャップ関数の波数依存性がなく、 $\Delta = \text{const.}$ となる。つまり超伝導ギャップは、波数空間のどの方向においても一定の大きさを取る。このような等方的な超伝導ギャップ状態は、ちょうど水素原子モデルの s 波と似ているため、 s 波超伝導と呼ばれ、エネルギーギャップは空間的に等方的に開く。その後の銅酸化物系超伝導の発見により、 d 波の超伝導ギャップが提唱された。 d 波では、超伝導ギャップ関数が等方的ではなく、プラスの部分とマイナスになる部分が存在し、その間ではギャップが 0 となっているノードと言われる点が存在する。超伝導ギャップに異方性が存在するという事は、電子はある方向ではペアを組みやすく、別の方向ではペアを組みにくくなるということである。また、 s 波や d 波だけでなく、 p 波や f 波などが見つかっている。

さらに、表 1.1 に示すように、 s 波であってもさまざま存在する。 $\Delta = \text{const.}$ の普通の s 波や、 $\Delta = \cos k_x + \cos k_y + \text{const.}$ というように \mathbf{k} 依存性が存在する拡張 s 波である。拡張 s 波は Δ の関数形から（正方格子で）4 回回転対称性を持っている。さらに、 \cos の部分があることで、 \mathbf{k} 空間内で、 Δ が全て正となる s_{++} 波も正負混在の s_{\pm} 波もあり得る。図 1.7 に拡張 s 波で考えられる s_{++} 波と s_{\pm} 波の超伝導ギャップを第一ブリルアンゾーンに描いた。また、 s 波の区分には入るが、偶然ノードを持つようなものも存在する。これは異方 s 波と呼ばれている。このように、様々な超伝導ギャップの対称性が存在する。

表 1.1 超伝導ギャップの対称性の例

対称性	超伝導ギャップ Δ
s 波	const.
拡張 s 波	$\cos k_x + \cos k_y + \text{const.}$
$d_{x^2-y^2}$ 波	$\cos k_x - \cos k_y$

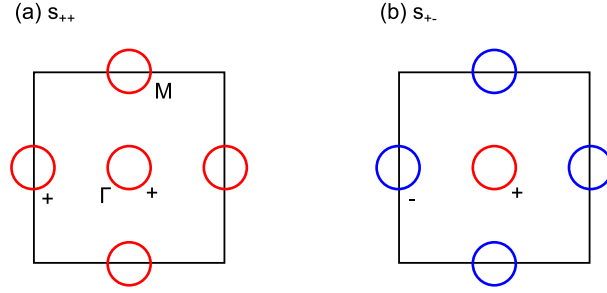


図 1.7 超伝導ギャップ関数の符号反転を持たない s_{++} 対称と符号反転を持つ s_{\pm} 対称の概念図.

1.2.5 スピン揺らぎによる超伝導機構の提唱

黒木らは $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ 超伝導体の発見からすぐに、スピン揺らぎによって s_{\pm} 波の超伝導が発現している事を提案した [15, 18]. 図 1.4 に示すように、非連結のフェルミ面においては、 Γ 点周りのホール面と M 点周りの電子面を良く重ねるような波数ベクトルが存在する. このような波数ベクトルをネスティングベクトルと呼び、フェルミ面が重なる事をネスティングと呼ぶ. 強いネスティングが生じると、一般的に磁気秩序や電荷秩序が生じるが、それよりもネスティングが悪ければ、その秩序が崩れた磁気や電荷の揺らぎが生じる.

黒木らのスピン感受率 $\chi(\mathbf{Q})$ の計算では、 $(k_x, k_y) = (\pi, 0), (0, \pi)$ の位置で増大し、このようなスピンの揺らぎとネスティングベクトルが存在する事を示した. $(k_x, k_y) = (\pi, 0), (0, \pi)$ のネスティングベクトルが存在するという事は、実空間で考えると、ちょうど格子定数と同じ周期の (コメンシュレート) 磁気秩序あるいはその揺らぎが発生する. スピンの揺らぎに起因する超伝導では、フェルミ面のネスティングベクトルの始点と終点の間でギャップの符号が反転しており、 s_{\pm} が発現している.

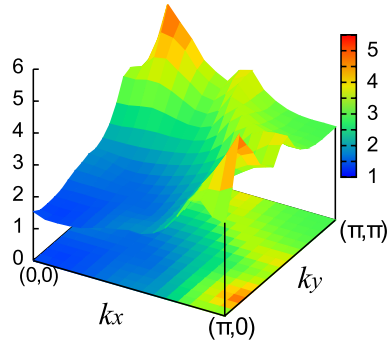


図 1.8 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ のスピン感受率 $\chi(\mathbf{Q})$ の計算 [15].

$\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ の母物質である LaFeAsO は反強磁性秩序を持っているため、 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ での磁気揺らぎは反強磁性揺らぎである. 別の系だが、 $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ で角度分解光電子分光 (Angle-resolved photoemission spectroscopy; ARPES) の実験が行われ、直接的に超伝導ギャップ異方性を調べることで (ギャップ関数の符号までは分からないが)、 s 波のフルギャップ超伝導状態となっていることが分かった [19]. 以上のことから、当初 s_{\pm} 波超伝導が支持された.

1.2.6 軌道揺らぎによる超伝導機構の提唱

スピン揺らぎによる超伝導機構は当初よく物理現象を説明していたが、いくつか符合しない点も見つかった。たとえば、 s_{\pm} 波超伝導はギャップ関数の符号反転を伴うため、少量の非磁性不純物によって超伝導が容易に破壊される事が予想された [20]。しかし、鉄系超伝導体における T_c の不純物耐性は予想以上に高く [21, 22]、別の超伝導状態が起きている事が示唆された。ここで、提案されたのが軌道揺らぎによる s_{++} 波超伝導である。軌道揺らぎとは Fe 3d 軌道間（主に d_{yz} , d_{zx} 軌道間）の電子占有数が揺らぐ事を示す。鉄系超伝導体は Fe の周りに As/Se が 4 配位した四面体構造を取っている。そのため、これらの軌道は配位原子から受けるクーロン斥力（結晶場）によって 3d 軌道が分裂し、図 1.9 に示すように、 e_g 軌道（ d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ 軌道）と t_{2g} 軌道（ d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} 軌道）にエネルギー準位が別れる。四面体が正四面体から少し歪むとさらに、 d_{yz} , d_{zx} 軌道と d_{xy} 軌道のエネルギー準位が分裂する。軌道揺らぎは、この d_{yz} , d_{zx} 軌道が（ほぼ）同じエネルギー準位でフェルミ面付近に存在する事で起こる。

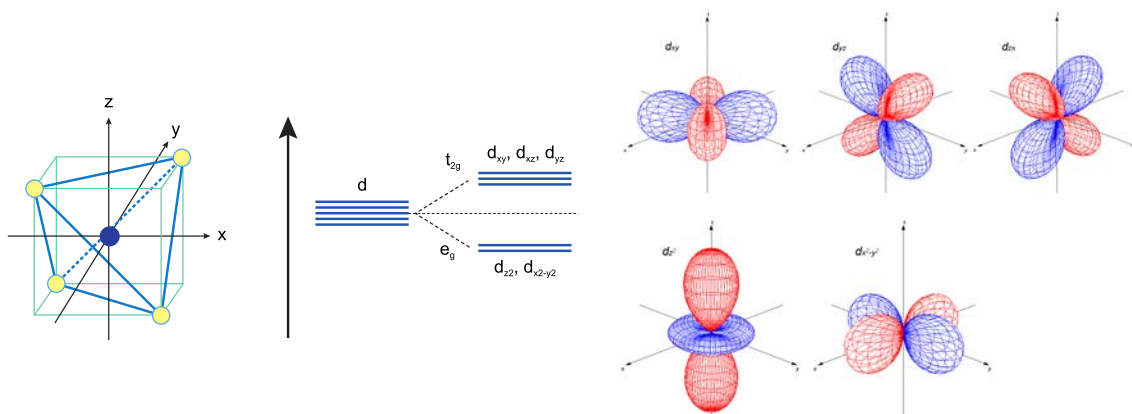


図 1.9 3d 電子軌道の正四面体配位の結晶場分裂。

BCS 理論における鉄系超伝導体の転移温度はおおよそ 0.7 K となることから、電子-格子相互作用による s_{++} 波超伝導は起こらないと考えられてきた。しかし、従来の BCS 理論では、軌道自由度の効果が考慮されていない。そこでこの系のバンド構造に基づく 5 軌道強束縛モデルによりクーロン相互作用に加えて電子-格子相互作用を考慮した理論が提案された。鉄イオンの振動は系の対称性を下げるため、電子の軌道間散乱をもたらす。その結果、電子-格子相互作用による電子の多重散乱により、軌道揺らぎの臨界的発散が発現し、それにより、高い T_c を持つ s_{++} 波超伝導が実現する事が指摘された [23]。

しかしながら、鉄系超伝導体はその Fe 3d が作るフェルミ面の複雑さから物質依存性が高く、ギャップ構造において多様な振る舞いを見せ、反強磁性揺らぎによる s_{\pm} 波超伝導が実現しているのか、軌道揺らぎによる s_{++} 波超伝導が実現しているのか、という問題は現在でも議論が続いている。様々な実験から、鉄系超伝導ではスピン揺らぎも軌道揺らぎも共存していると思われる。そして、両方とも超伝導に影響を与えていると考えられる。しかし、それぞれがどの程度超伝導と関係しているかというのはまだまだ議論の最中にある。さらに、単純にスピン揺らぎと軌道揺らぎが競合するとして良いかどうか不明瞭であり、鉄系超伝導全体の超伝導機構を統一的に理解する理論が求められる。

1.2.7 構造に関する経験則

様々な鉄系超伝導体が合成されるにつれて、構造についてある経験則が存在する事が知られるようになった。図 1.10 に示すように、アニオンと隣接する Fe の層との間の距離 (anion height) やアニオンと Fe のなす結合角などが、超伝導転移温度 T_c と強い相関を示す。FeAs 系でも FeSe 系でも、FeCh/FePn 層を持つ超伝導体の anion height が 1.38 \AA に近い時に T_c が高くなるという経験則がある [24]。また、結合角も四面体構造が正四面体に近づく 109.47° に近い時に T_c が高くなるという経験則がある [25]。これらを説明する理論が出されているが [16]、全ての鉄系超伝導体において説明できず、今のところ包括的な理論は無い。しかしながら、現象論的には Fermi 面を支配する Fe 元素の周りの空間的な対称性の高さが T_c と相関があると言える。鉄系超伝導体では、一般的にネスティングによる磁気揺らぎが生じており、結晶構造の 2 次元性が高ければフェルミ面の 2 次元性も高くなるため、ネスティングが良くなる。そのため、 T_c が高くなると考えられる。

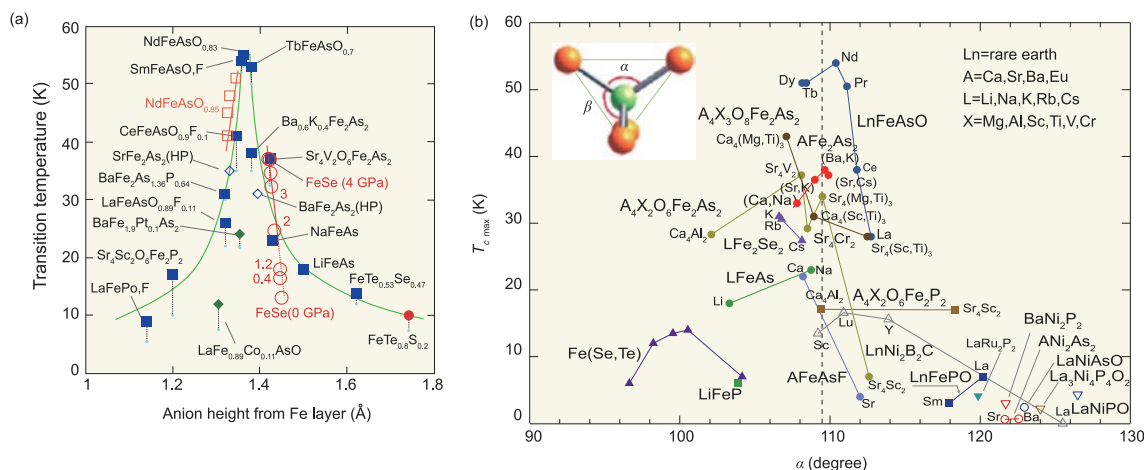


図 1.10 T_c の (a) Anion height と (b) 結合角の依存性 [11]。経験的に anion height が 1.38 \AA に近く、正四面体に近い時に T_c が高くなる。

また、FeSe 系において、FeSe 層間の面間隔が大きいほど T_c が高いことが見つっている。図 1.11(a) に、面間隔の大きな結晶構造の例を示す。FeSe 系は層間に原子や分子をインターカレートし易いことから、様々な物質が合成された。その結果、図 1.11(b) に示すように、アルカリ金属と様々な分子をインターカレートした物質においては、面間隔が大きくなるにつれて T_c が増大し、やがて収束する。これは、大きな面間隔は FeSe 層の 2 次元性を高め、結果フェルミ面の 2 次元性を高めてネスティング条件が良くなることで高い T_c が発現すると考えられる。

1.3 FeSe 系超伝導体

1.3.1 FeSe 系超伝導体の性質

FeSe は $T_c = 8 \text{ K}$ を持つ最もシンプルな鉄系超伝導体である [27]。結晶構造は図 1.2 のようになっている。FeAs 系超伝導体の超伝導相が磁気秩序相 (反強磁性相) と隣接しているのに対して、当初、FeSe

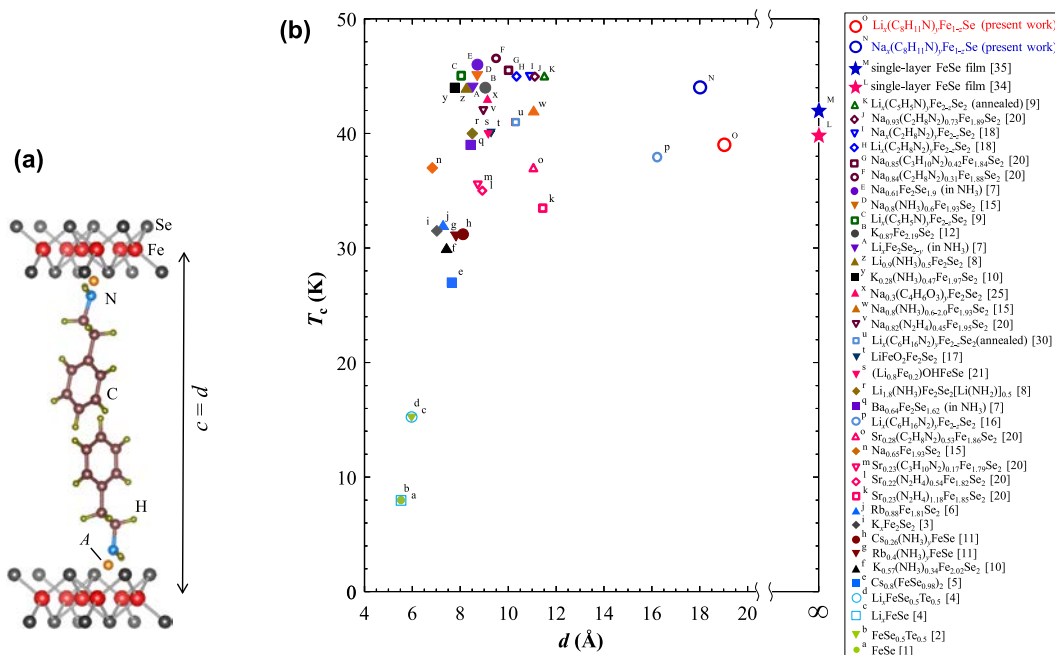


図 1.11 (a) 面間隔の例 (b) FeSe 超伝導体の面間隔と T_c の関係。[26]. 面間隔が大きくなるにつれて T_c が増大し、やがて収束する。大きな面間隔は FeSe 層の 2 次元性が高いことを意味する。

では、メスバウアー測定で磁気秩序相が見つかっていなかった [28]. さらに、FeSe は母相のままで超伝導を示す事から、FeAs 系の超伝導と少し区別されて研究・議論がなされていた。磁気秩序相が隣接していないということが FeAs 系と大きく異なる点であった。

しかし、最近になって、化学蒸気輸送法やフラックス法による高品質な FeSe が合成されるようになり、相図の様子も以前と異なることが分かってきた。図 1.13 のように、最も特徴的なのは、2~8 GPa の部分に Spin density wave (SDW) の磁気秩序相が発見された事である。さらに、非弾性中性子散乱実験により、FeSe では強いスピン揺らぎが発現していることが分かってたが、スピン揺らぎが超伝導を引き起しているならば、その割には T_c がそこまで大きくない。

また、FeSe 系が FeAs 系と大きく異なるのは、電子相関 U の強さであると言われている。アルカリ金属などのように、クローニヒ・ペニーモデルにうまく従い、ほぼ自由電子のような振る舞いができるフェルミ液体と違って、電子-電子同士の相互作用が無視できないようなバンド構造をもつ事で、フェルミ液体とはかなり異なった性質を示す非フェルミ液体となる。三宅らは、FeSe 系と FeAs 系に対して、第一原理計算を行うことで、電子相関 U が、FeSe 系の方が FeAs 系に比べて強い事を見出している [30]. FeSe は FeAs と違って、母物質自体が超伝導を示し、かつ、最もシンプルな結晶構造をとっているため、絶好の研究対象となっている。

FeSe にアルカリ金属などをインターカレートする事で、 T_c が大幅に上昇する。例えば、2012 年に発見された $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ では FeSe の T_c が 8 K なのに対して、30~46 K の T_c が発現する [27, 31]. そのため、この系ではスパーサー層から FeSe 層へ電子をドーピングする事が超伝導において重要な役割を果たすと考えられる。これを受けて、最近では、FeSe の薄膜を基板上に作り、K を付着させたり、電気的な手法で過剰な電子ドーピングが試みられており、50~65 K 程度の T_c が見出されている。

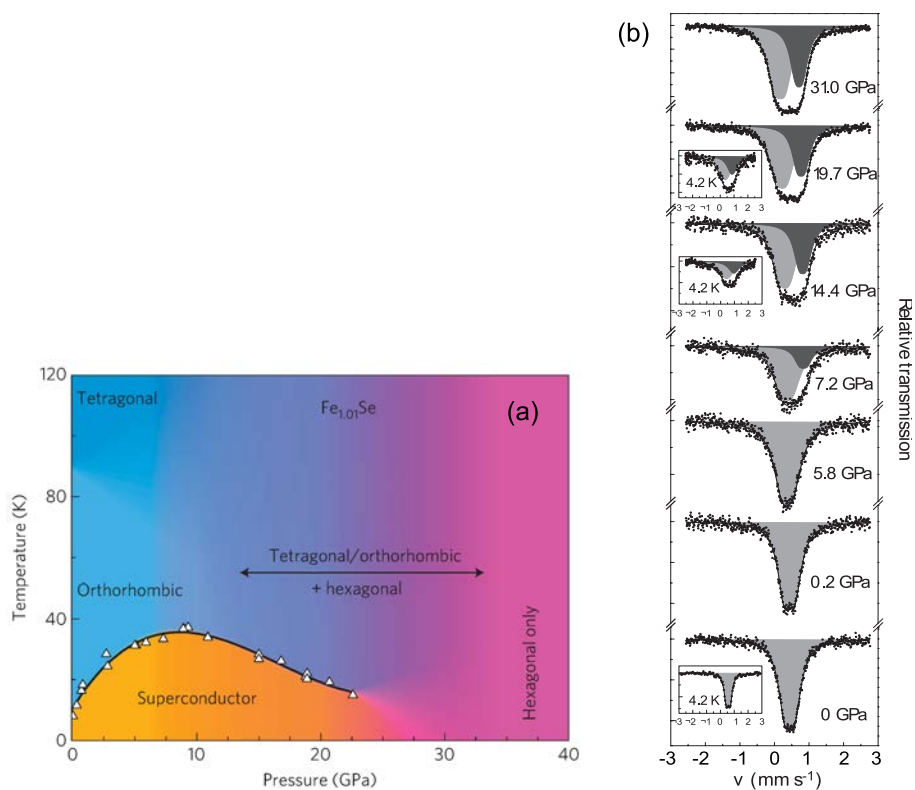


図 1.12 (a) FeSe の p - T 相図と (b) メスバウアースペクトルの圧力変化 [28]. 全体の圧力に渡って磁気秩序は見つかっていなかった.

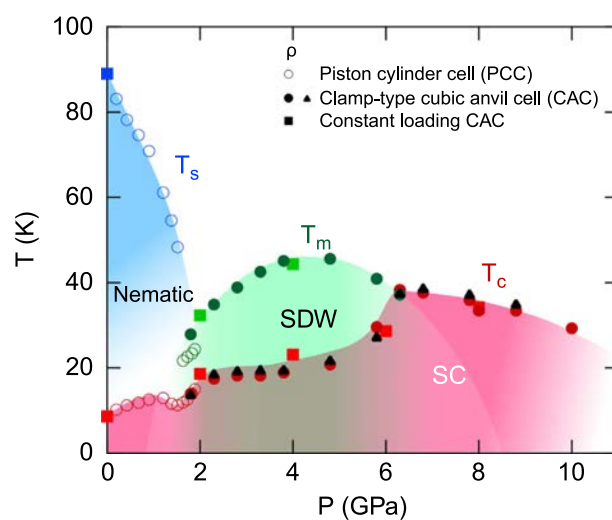


図 1.13 新しい FeSe の p - T 相図 [29]. 磁気秩序が見つかった.

1.3.2 ダブルドーム型超伝導

物性の研究において、よく用いられる手法として、元素置換によるキャリアドーピングあるいは化学圧力印加や物理的圧力印加がある。超伝導の物性研究でもよく T_c を操作する常套手段として用いられてきた。

そのなかで、 $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ や $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ において、圧力によって2つの超伝導相が現れる事が見出された [32, 33]。鉄系超伝導体を加圧すると、常圧における T_c が一旦少し上昇するかそのままの T_c を保った後、さらなる加圧により T_c が減少しやがて超伝導が消失するというのが典型的な T_c の圧力変化である。また、超伝導が消失した後に再び第2の超伝導相 (SC-II 相) が現れる物質も今まで幾つか見つかったが、第1の超伝導相 (SC-I 相) の T_c よりも低いことがほとんどであった。しかし、図 1.14(a) に示すように、2012 年に Sun らは $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ は加圧により超伝導転移温度 T_c が減少して最初の SC-I 相が一旦消失した後、再び高い T_c の超伝導相 SC-II が現れる事を報告した [32]。この SC-II 相は SC-I 相よりも転移温度が高く、SC-II 相の起源について多くの興味を引いている。圧力を掛けていくと、当然2次元性が悪くなるため、 T_c が下がっていくのは理解ができるが、その後の SC-II では、なにか1次的な転移があり、SC-I の状態と異なった状態で超伝導が起きている事が示唆される。その後、2015 年には別の合成方法によって作成された $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ でも同様の相図が見つかった。超伝導機構研究に対してこれらの試料は圧力というパラメータを変えていくことで、様々な物理量を測定し、相図とどのような相関が存在するのかを調べることができる。本論文では、結晶構造・電子構造・磁気構造を測定することで、超伝導の機構に関係する磁気や軌道の性質と相図の関係を明らかにする。

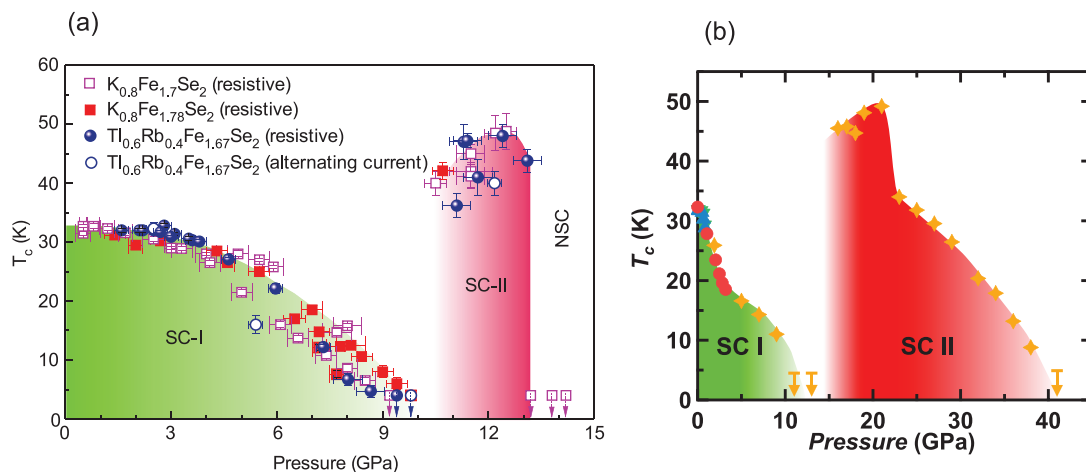


図 1.14 (a) $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ と (b) $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ における T_c の圧力変化 [32, 33]。SC-I では加圧と共に T_c が徐々に下がっていき、やがて 10 GPa 付近で超伝導が消失する。しかし、より高压で SC-I よりも T_c が高い SC-II が出現する。

1.4 研究目的

鉄系超伝導の複雑な所は、Fe の 5 つの 3d 軌道がフェルミ面を構成しているため、簡単にスピンや軌道の状態を変えてしまうことにある。そのため、Fe 3d のスピンや軌道の状態を直接測定できる実験お

よび理論計算が鉄系超伝導の機構解明には非常に重要となる。

本論文では、圧力によって特徴的な T_c の振る舞いを見せるアルカリ金属ドープの FeSe について、Fe $3d$ のスピン状態を含む電子状態と結晶構造を測定することで、 T_c とどのような相関があるかを調べ、鉄系超伝導の機構の解明を目指した研究を行った。特に、ダブルドーム型の高い T_c を持つ FeSe 系超伝導体に対しては、高 T_c の起源を調べる上で重要にもかかわらず、あまり研究がなされていなかった。そこで、本研究では結晶構造、電子状態および磁気状態を包括的に圧力下で調べることによって、それらの SC-I と SC-II の超伝導の起源が何であるかを調べることと、SC-II の発現する超伝導体で何がユニバーサルな特徴となっているかを調べることを目標に実験を行った。また、電子状態や磁気状態の測定から、FeSe 系で発現する高温超伝導に対して一般的に言及できることを調べた。各試料での細かな背景や目的はそれぞれの章で記す。

電子構造を研究する手法として光電子分光は協力的な手法であるが、これは超高真空中で行うため、高圧下では測定できない。高圧下で電子状態を測定する手法はかなり限られる。特に、数十 GPa オーダーの圧力を掛ける場合は、ダイヤモンドアンビルセルという加圧装置を用いるため、これを透過させて観測出来る手法を用いなければならない。ここでは、放射光 X 線をそのプローブとして選択し、具体的には粉末 X 線回折、X 線発光分光、X 線吸収分光、メスバウアー分光の手法を用いた。後の章で説明するように、X 線発光分光や X 線吸収分光では、直接的に Fe $3d$ の状態を測定出来るため、この研究に向いた手法といえる。

第 2 章

原理

この章では、本研究に使用した放射光の発生原理を最初に説明する。測定は、高圧下での結晶構造を粉末 X 線回折により、高圧下での電子構造を共鳴 X 線発光分光により測定した。これら測定法の原理、及び高圧発生と圧力測定の原理も説明する。

2.1 放射光

高速で移動する電子が磁場中を通過する時、ローレンツ力を受けて電子の軌道が曲がると同時にその接線方向には電磁波が放出される。この現象をシンクロトロン放射と言い、この時放出された電磁波を放射光と呼ぶ。放射光施設では、電子を円軌道に閉じ込めるように偏光電磁石を配置し、連続して放射光を取り出せるようにしている。SPRING-8 等の大型放射光施設では、偏光電磁石に加えて挿入光源を用いることにより、輝度の高い放射光を得ることができる。例として、SPRING-8 で得られる放射光のスペクトルを図 2.1(a) に示した。

放射光のスペクトルにも表れている通り、放射光の輝度は実験室系の X 線発生源に比べて非常に高い。さらに、アンジュレータなどの挿入光源は、磁石を互い違いの向きに並べ、電子を蛇行させることでより特定のエネルギーで強い放射光を発生させる事ができる。放射光からの光は、二結晶分光器により分光され、さらに、ミラー等により集光されて使われることが多い。本研究では、偏光電磁石からの光を使って X 線回折を、アンジュレータからの光を使って共鳴 X 線発光分光測定を行った。

2.2 粉末 X 線回折

結晶構造を決定する方法として、粉末 X 線回折がある。粉末 X 線回折は単結晶 X 線回折と比べて測定が容易であることや、単結晶が育成できない場合、試料が混合物である場合に有効な手法であることから、構造解析に広く使われる手法である。

2.2.1 Debye-Scherrer 光学系

粉末 X 線回折を測定する光学系として、反射法と透過法がある。放射光を利用した粉末 X 線回折測定では、主に透過法の Debye-Scherrer 光学系が用いられる。試料はガラスキャピラリーやダイヤモンドアンビルセル（高圧測定の場合）に入れて測る。放射光を用いると高い輝度のため、試料が少量で済むという利点がある。

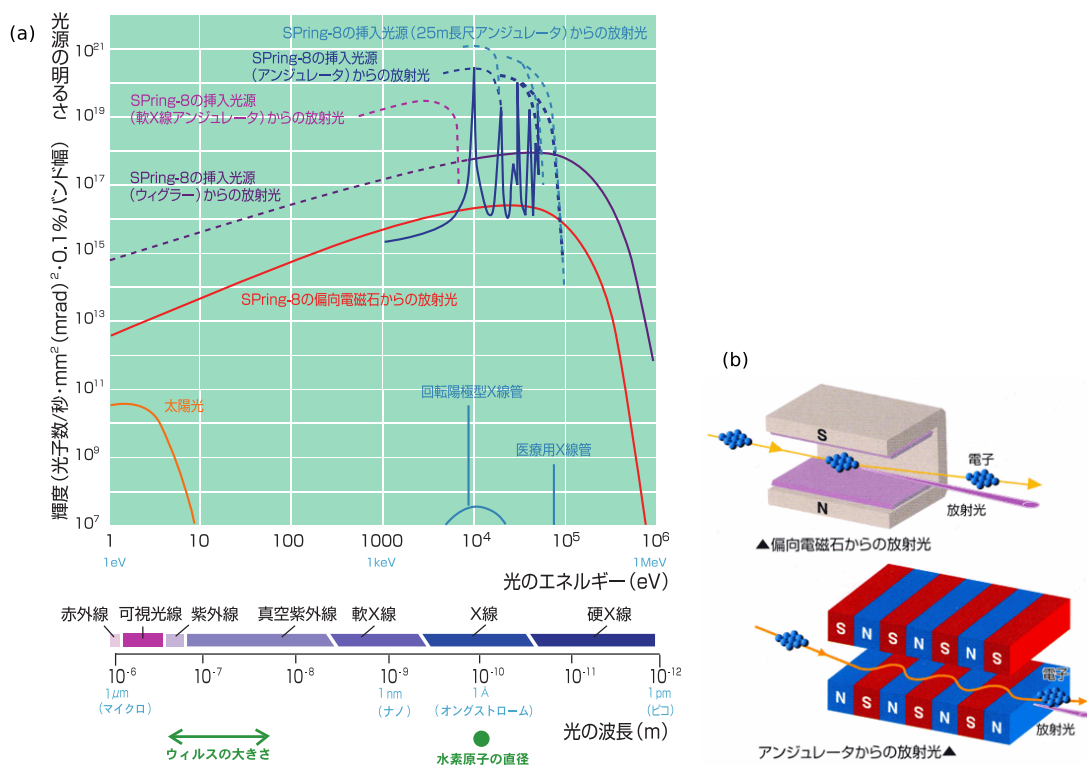


図 2.1 (a) SPring-8 で得られる放射光のスペクトル [34]. 偏光電磁石から得られるスペクトルは広い範囲のエネルギーを持つ放射光を放出するのに対し、アンジュレータからのスペクトルは特定のエネルギー近くの分布を持つ。(b) 偏光電磁石とアンジュレータ [35]. アンジュレータは特定の周期で電子を蛇行させることで特定のエネルギーで輝度の高い放射光を取り出すことができる。

図 2.2 に Debye-Scherrer 光学系の概要図を示す。X 線が試料に照射されると、Bragg の法則

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (2.1)$$

を満たす回折角 2θ の位置に Debye-Scherrer 環が現れる。これを Imaging Plate (IP) や最近では CCD カメラで撮影する。

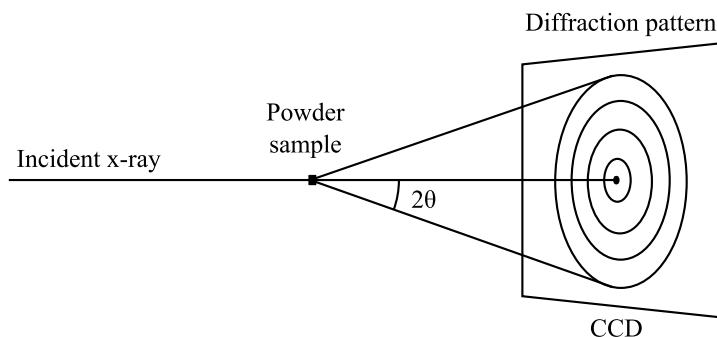


図 2.2 Debye-Scherrer 光学系。入射 X 線が粉末試料に照射されると、Bragg の式を満たす回折角に Debye-Scherrer 環が現れる。

2.3 X線発光分光・吸収分光

共鳴 X 線発光分光 (Resonant X-ray Emission Spectroscopy; RXES) は, X 線を物質に入射して内殻電子を外殻状態に共鳴励起させ, その励起状態を緩和するときに発生する X 線を分光する手法である. この時観測される X 線は入射光のエネルギーと異なる (小さい) ため, 共鳴 X 線非弾性散乱とも呼ばれる.

2.3.1 光学系

共鳴 X 線発光分光で用いる光学系の概要図を図 2.3 に示す.

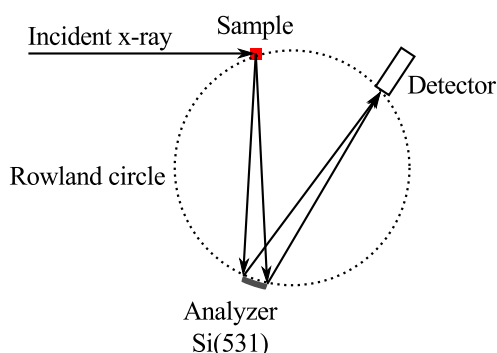


図 2.3 アナライザー系の概要図. 入射 X 線が照射されることでサンプルが発光する. 散乱角 $2\theta = 90^\circ$ の位置にアナライザー結晶を配置し, 分光して検出器で強度を測定する. 常にアナライザー結晶の Rowland 円上にサンプル, アナライザー結晶, 検出器を配置する.

図 2.3 に示すように, X 線を試料に照射すると発光が観測される. 試料からの発光を捉えるには, なるべく弾性散乱を抑えるために散乱角 $2\theta = 90^\circ$ に合わせ, アナライザー系に入れる. アナライザー系は球状に湾曲した分光結晶と検出器を図のように設置し, Bragg 反射を用いることでエネルギー分光をする. アナライザー系の分解能は, Bragg の式を微分した分解能の式

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\Delta \theta}{\tan \theta} \quad (2.2)$$

から, 後方散乱を用いることで分解能が良くなる. 観測したい発光のエネルギーで分解能を良くするには, なるべく後方散乱になる分光結晶を選択する. Fe $K\beta$ 線 (~ 7050 eV) の測定には Si(531) を用いた. この時の散乱角はおおよそ $2\theta = 146.5^\circ$ である. 入射 X 線が照射されることでサンプルが発光する. 散乱角 $2\theta = 90^\circ$ の位置にアナライザー結晶を配置し, 分光して検出器で強度を測定する. アナライザーは曲率半径 $R \sim 1$ m で曲げられており, このアナライザー結晶の曲面に沿った円を Rowland 円と呼ぶ. この Rowland 円上では, 円周角の定理より, 試料からの発光の広がりを検出器に集め, 常に同じ散乱角を保つ役割を果たす. アナライザー結晶の Rowland 円は一定なので, 分光したいエネルギーを変える際は, 常に Rowland 円上にサンプル, アナライザー結晶, 検出器が来るようにアナライザー結晶と検出器を動かす. Rowland 円上の光源から出た光は, 円周上の点に収束する.

図 2.4 に示すように, Johann 型の光学系は, 分光結晶を半径 $2R$ の曲率で曲げている. しかし, 完全には 1 点には収束せず, 非点収差がある. 一方, 分光結晶を半径 $2R$ の円柱曲面に削ったあとさらに

半径 R で曲げた Johansson 型の分光光学系では, 1 点に収束し, 収差はなくなる. 一般には, 簡便さから Johann 型の光学系が使われることが多く, 本時実験で使用した BL12XU でも Johann 型が採用されている. 光源から結晶面までの距離を l とすると, 次式が成り立つ.

$$l = 2R \cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta_B\right) = \frac{R\lambda}{d} \quad (2.3)$$

分光器の分解能は,

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{1}{2} \left(\frac{r}{R \tan \theta_B} \right)^2 \quad (2.4)$$

で表される. ここで R は Rowland 半径, θ_B は Bragg 角, d は分光結晶の面間隔, λ は入射光の波長である.

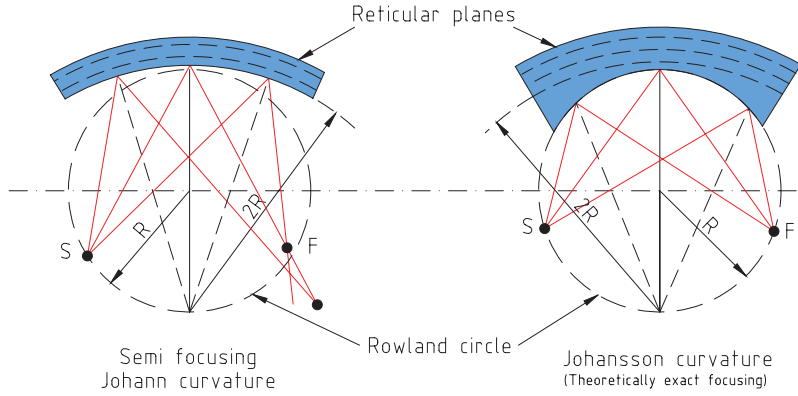


図 2.4 Johann 型と Johansson 型のアナライザ結晶の概要図 [36]. Johann 型は完全には 1 点には収束せず, 非点収差がある. Johansson 型は 1 点に収束し, 収差はなくなる.

2.3.2 Fe $K\beta$ 発光分光

本研究では, 鉄系超伝導体試料を対象とし, 試料に含まれる鉄原子に対する発光分光測定を行った. 入射エネルギーを Fe K 吸収端よりも高いエネルギーに合わせて, $1s$ 電子を励起させ, 緩和時の $3p \rightarrow 1s$ 遷移の蛍光を分光すると, 図 2.5(a) のような Fe $K\beta$ スペクトルが観測される. 遷移金属の $K\beta$ 線のような, 比較的外殻からの X 線発光では, 配位子との軌道混成や, 電子-内殻空孔の交換相互作用などによって, 終状態単一の Lorentz 関数では表せなくなる. このため, 発光スペクトルも複雑になる [37]. 図 2.5(a) のスペクトルにはメインピーク $K\beta_{1,3}$ とサテライトピーク $K\beta'$ の 2 つのピークが存在する. $3p$ の down spin が $1s$ に遷移するのが $K\beta_{1,3}$, $3p$ の up spin が $1s$ に遷移するのが $K\beta'$ に相当する. この 2 つのピークの存在は, 図 2.5(b) に示すように, $3d$ 電子と $3p$ ホールの交換相互作用による終状態の違いによるとされている [38]. X 線発光分光においてエネルギー分裂 ΔE は $3d$ 電子の磁気モーメントによって

$$\Delta E = J(2S + 1) \quad (2.5)$$

と特徴付けられる. ここで, J は $3d$ -core hole との交換相互作用のエネルギーである. $3d$ 電子の磁気モーメントによって $K\beta$ スペクトルの形が変わることから, $3d$ 磁気モーメントと $K\beta$ スペクトルは対応付けられ, $K\beta$ スペクトルを解析することで $3d$ 磁気モーメントの情報が得られる.

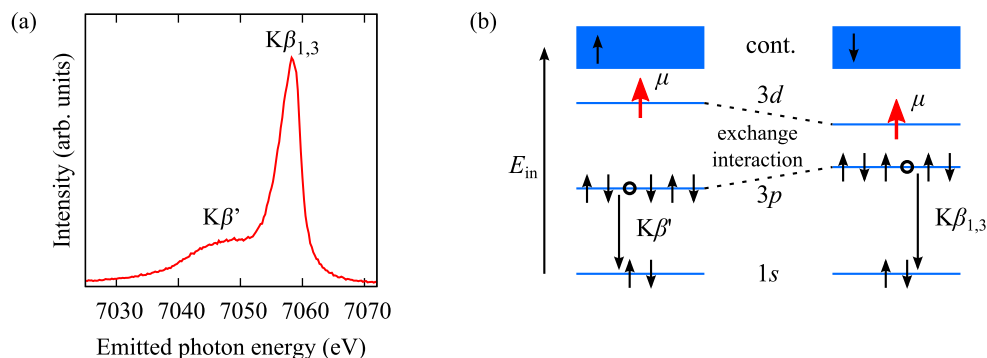


図 2.5 (a) Fe $K\beta$ スペクトルの例. 高エネルギー側のメインピーク $K\beta_{1,3}$ とサテライトピーク $K\beta'$ から成る. (b) Fe $K\beta$ スペクトルの分裂機構 [38]. $3p$ 軌道から up または down spin が抜けることで終状態の交換相互作用が異なる.

ここで、局所磁気モーメント μ の大きさは交換相互作用のエネルギーの大きさを変え、Fe $K\beta$ スペクトルの形状を変化させる. 図 2.6 に Low spin 状態 (μ が大きい) と high spin 状態 (μ が小さい) の Fe $K\beta$ スペクトルを示す. 確かに、 μ の大きさで形状が変わる事がわかる. μ が大きい時は $K\beta_{1,3}$ の強度が下がり、 $K\beta'$ の強度が上がる. そして、2つのピーク間のエネルギー差も変化している. この形状の変化を用いることで、逆に局所磁気モーメントの値を見積もる事ができる.

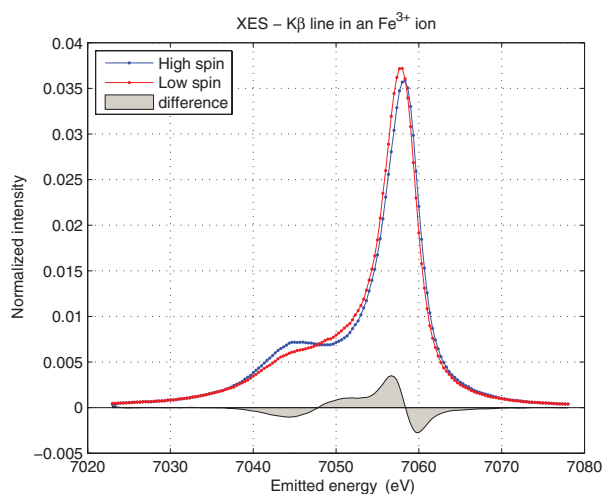


図 2.6 Low spin と high spin 状態の Fe $K\beta$ スペクトルの比較

磁気モーメントを評価する方法として、Integrated Absolute Difference (IAD) 解析という手法がある. IAD とは、基準となるスペクトルを 1 つ決め、スペクトルの差の絶対値を積分した値で

$$\text{IAD} = \int |I(E) - I_{\text{ref}}(E)| dE \quad (2.6)$$

と表される. ここで、 $I(E)$ は IAD を算出したい $K\beta$ スペクトル、 $I_{\text{ref}}(E)$ は参照となる $K\beta$ スペクトルである. 図 2.7 に様々な Fe 系化合物で算出した IAD 値を示す. ここでの参照スペクトルは FeCrAs ($\mu = 0\mu_B$) を用いている. この図が示すように、IAD 値はほぼ磁気モーメントに比例するとされる

[39].

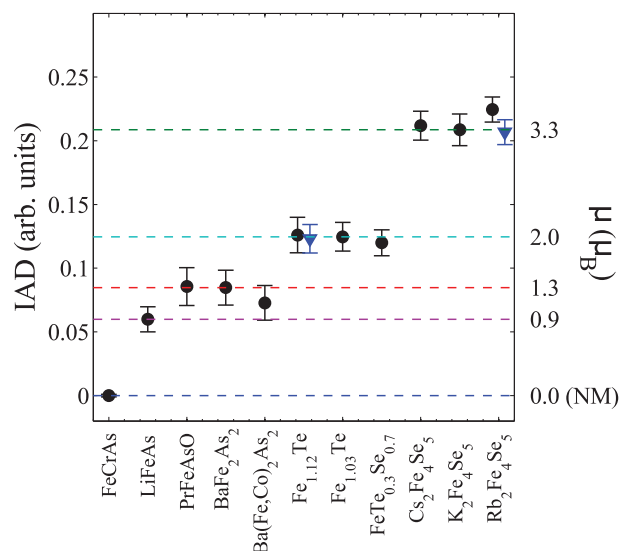


図 2.7 様々な Fe 系化合物での IAD 値と磁気モーメント μ の値 [39]. 異なる Fe 系物質でも, IAD に対して磁気モーメントが比例する事が経験的に知られている.

2.3.3 吸収スペクトル

電子構造を直接測る手法として, 光電子分光が強力な手法として広く使われている. しかし, 高圧下での測定が出来ないなどの制限がある. 一方, X 線吸収スペクトル (X-ray Absorption Spectroscopy; XAS) の測定は高圧下でも可能であり, 実験が比較的容易であることから, 電子構造を議論する上でしばしば用いられる.

XAS ではある特定の元素の吸収端を観測する. 図 2.8 に示すように, 特に吸収端近傍の構造 (X-ray Absorption Near Edge Structure; XANES) から得られるのは, その元素の空準位の局所構造で, 例えば, 対称性, 価数, 混成を反映する.

XAS の測定は図 2.9 に示す通り, 様々な種類がある. 大きく分けて, XAS の測定は透過法と蛍光法の 2 種類がある. 透過法は試料に X 線を照射し, 入射光強度 I_0 と透過後の強度 I を測定することで, 吸収スペクトルを計算する. 一方, 蛍光法は試料に X 線を照射し, 発光を捉える. 発光量は吸収量と比例するため, 発光の光量を測定することで, 吸収スペクトルに相当するものが測定できる. 蛍光法にはさらに 2 種類の手法があり, 全蛍光収量 (Total Fluorescence Yield; TFY) 型と部分蛍光収量 (Partial Fluorescence Yield; PFY) 型がある. 前者は, 発光をそのまま計測する. または, 軟 X 線領域では光電子モードで全電子収量を計測する. 後者は, 弾性散乱を抑えるため散乱角 $2\theta = 90^\circ$ の位置で発光を捉え, そこにアナライザー系を設置して一部の蛍光のみを観測する. PFY-XAS の光学系は $K\beta$ 発光分光と同じ光学系を取る. PFY-XAS では, 終状態における core hole の影響を含まないため, TFY-XAS に対して高分解能の吸収スペクトルが測定できる [36].

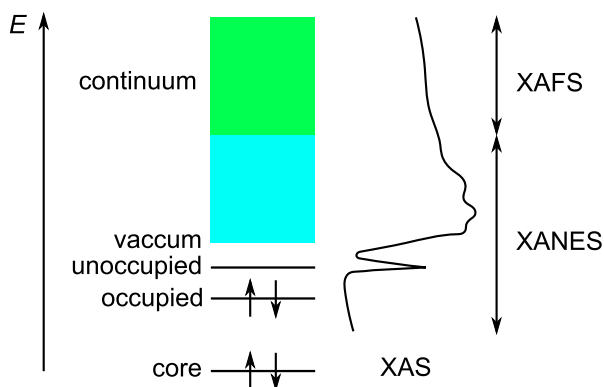


図 2.8 XAS とエネルギー準位の対応

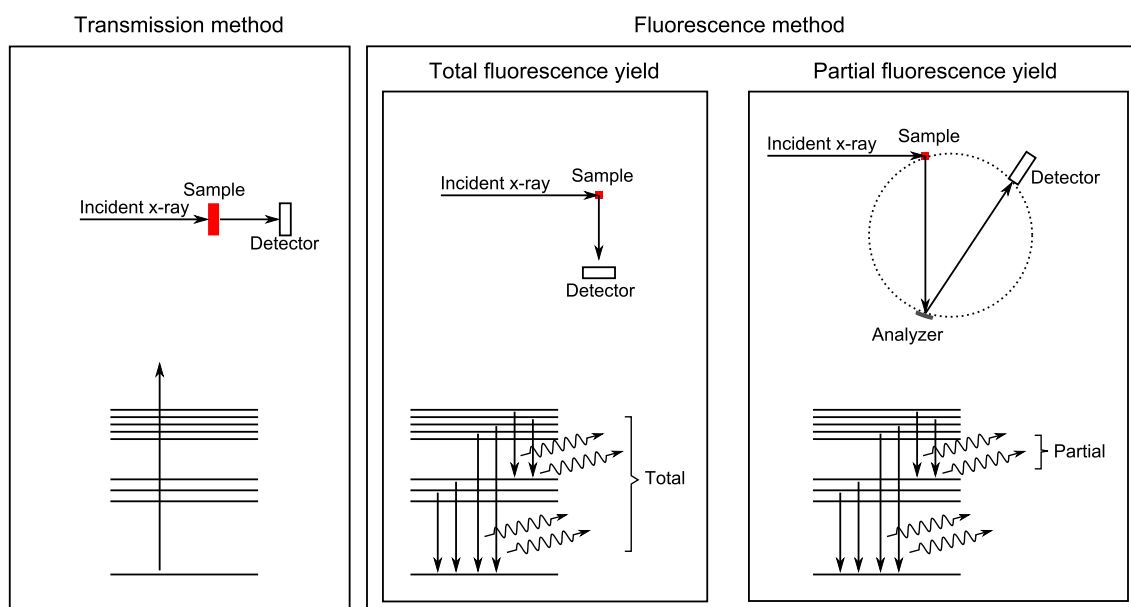


図 2.9 吸収分光法の分類.

2.3.4 Fe *K*-edge PFY-XAS

3d 遷移金属である Fe の PFY-XAS を図 2.10 に示す. なお, ここでのスペクトルは Fe に配位子が存在し, 4 面体を構成しているものである. このスペクトルの特徴として以下の成分が存在する.

- pre-edge peak A

このピークの起源は 2 つあり, Fe の 3d と配位子の *p* 軌道の混成軌道への遷移と電気四重極遷移 $1s \rightarrow 3d$ である. 電気四重極遷移は一般的に遷移確率が低いため, メインの遷移は混成軌道への遷移と言われている [40]. 四面体構造 (T_d) では群論によると結晶場によって分裂した t_2 軌道に配位子の *p* 軌道成分が混成可能である. 従って定性的には T_d の pre-edge peak には *d* 軌道への電気四重極遷移 $1s \rightarrow 3d$ に加えて $1s \rightarrow p$ 軌道への電気双極子遷移成分が加算されるため強度が

高くなる [40].

- shoulder B

この shoulder の起源は $1s \rightarrow 4p$ の電気双極子遷移である。価数が増えると、基底状態のエネルギーが変わるため、edge がシフトする。

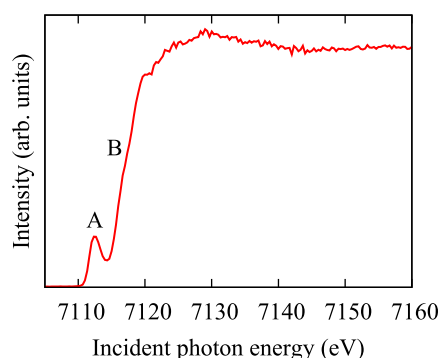


図 2.10 Fe K-edge の PFY-XAS スペクトル. pre-edge peak が現れている。

2.4 メスバウアー分光

2.4.1 基本的なメスバウアー分光

メスバウアー分光法は主に Fe の局所的な磁氣的・電氣的性質を調べる強力な手法として知られている。メスバウアー分光は固体中の原子核が X 線*1を無反跳で共鳴吸収するメスバウアー効果を応用した測定方法である。原子核は固体中の電子との相互作用によって僅かに影響を受け、原子核のエネルギー準位が neV 程度の分裂やシフトを起こす（超微細相互作用）。この原子核のエネルギー準位の変移を X 線の共鳴吸収効果を用いて吸収スペクトルとして測定する事ができれば、逆算して原子核に働いている局所的な磁氣的性質や電氣的性質を紐解くことができる。このメスバウアー分光スペクトルから抽出できる情報は、静電相互作用（アイソマーシフト）、核ゼーマン分裂（内部磁場）、電気四重極相互作用（電場勾配）などである。

^{57}Fe の原子核エネルギー準位を励起するために、同じ原子核を持つ ^{57}Co が崩壊した時に発生する X 線を線源として用いる。そして、その X 線のエネルギーを neV レベルで調整するために、ドップラー効果を利用する。通常は振動させている ^{57}Co 線源からのドップラー効果を受けてエネルギー変調された X 線を ^{57}Fe が含まれる試料に当て、透過光強度を測定する。慣習で、線源の瞬間の速度と透過光強度を軸にしてグラフを描く場合が多い。

2.4.2 放射光メスバウアー分光

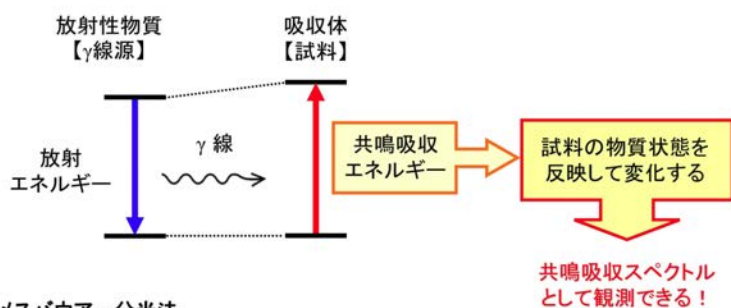
メスバウアー分光測定は線源となりうる放射性同位体が主に ^{57}Co に制限されることから、 ^{57}Fe の測定がほとんどである。Fe は超伝導でも地球科学でも重要な物質なので、メスバウアー分光測定手法は良

*1 メスバウアー分光では原子核を扱うために、慣習で 14.4 keV でも γ 線と呼ぶが、本論文では 30 keV の X 線回折実験なども出てくるため、統一して X 線と呼ぶことにする。

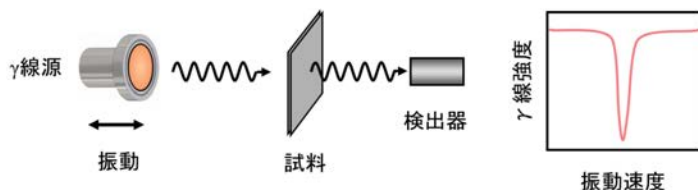
く発展した。それに伴って、Fe 以外の元素でもメスbauer分光測定による磁氣的性質を研究したい、あるいは、Fe であっても高圧などのために微小試料でも測れるようにしたいという需要が出てきた。シンクロトロン放射光を用いれば、様々なエネルギー範囲の X 線を利用でき、かつ高輝度なため、これらの問題を解決できるが、放射光メスbauer分光測定の場合、通常の測定に比べて工夫が必要である。

放射光メスbauer分光法では、放射光 X 線をモノクロメーターである程度単色化したあと、試料に透過させる。透過した X 線スペクトルは共鳴吸収が起こったエネルギーの部分だけ強度が低くなっている。これを検出するために、シングルのピークのメスbauerスペクトルを持つ散乱体に透過 X 線を当てる。すると、散乱体が核共鳴するエネルギーで吸収が起き、それにともなって、2 次 X 線や電子線が放出される。したがって、この散乱体を振動させて吸収させるエネルギーを走査し、速度ごとに 2 次 X 線や電子線の強度を測定すれば、試料のメスbauerスペクトルが復元できる。

メスbauer効果



メスbauer分光法



放射光メスbauer吸収分光法

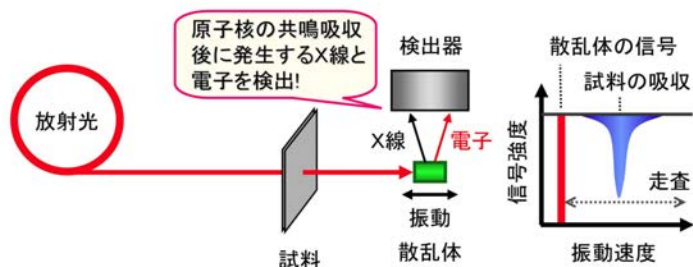


図 2.11 放射光メスbauer分光法のしくみ [41]

2.5 高圧実験

状態相図を描いて物性を議論するように、温度や圧力は重要なパラメーターである。圧力は結晶を縮め、軌道の混成やバンドを直接的に制御できる。圧力には物理的圧力と化学的圧力の2種類ある。物理的圧力は物理的に外力を加えて加圧する手法であり、化学的圧力は原子半径の異なる元素に置換することにより、物質内部の圧力を変える手法である。物理的圧力では、DAC等を用いれば、化学的圧力と比べ、局所的な擾乱を与えないで試料全体に一樣に静水圧をかけることができる。本研究で用いる圧力は全て物理的圧力のことである。

2.5.1 ダイヤモンドアンビルセル

ダイヤモンドアンビルセル (DAC) は GPa オーダーの高圧実験に用いられる高圧発生装置である。図 2.12 のように、向かい合わせたダイヤモンドの間に、ガスケットと呼ばれる中心に穴の空いた金属ガスケットを挟み込む。この状態でダイヤモンドを押さえていけば、穴の部分に高圧を発生する事ができる。ダイヤモンドアンビルの先端部分をキュレット、サンプルを入れる部分をサンプルチャンバーと呼ぶ。サンプルチャンバー内に、測定したい試料と圧力媒体、圧力モニター用のルビーを入れて加圧

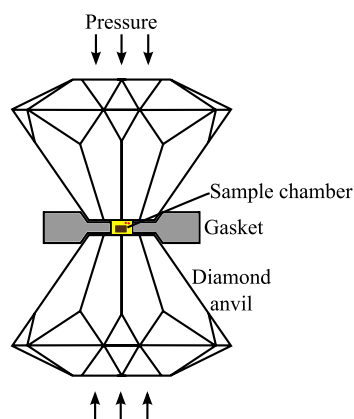


図 2.12 DAC の加圧機構。2つのダイヤモンドアンビルで穴を開けた金属ガスケットを挟み込む。穴の部分に圧力媒体と試料を入れておけば、試料に静水圧を印加することができる。

する。硬 X 線のようにダイヤモンドの透過率の大きい X 線を用いる場合は Diamond-in-Diamond-out の光学系を用いる事ができるが、透過率が小さい X 線を用いる場合には、Gasket-in-Gasket-out の光学系を用い、ガスケットには Be を用いる。

DAC にはネジを締めることで加圧する DAC と、Membrane というステンレス製の板ではさんだ狭い空間にガスを入れて膨らませることにより加圧する Membrane-DAC が存在する。Membrane-DAC は光学系から DAC を外さなくとも加圧が可能のため、精密な光学調整を要する実験や低温下での加圧実験に重宝される。Membrane に注入する高圧ガスは超高純度 He を用いる。これは、室温では関係ないが、低温で実験する場合にパイプ内に不純物として含まれる水分などが凍りついて Membrane 内に高圧ガスを送り込めなくなるのを防ぐためである。

圧力媒体は今回の実験で NaCl とダフニー 7373 オイルを用いたが、静水圧性を保てるのはそれぞれ

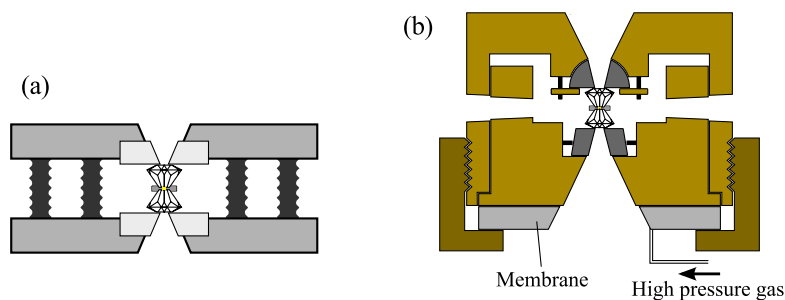


図 2.13 (a) ネジを締めることで加圧する DAC. (b) membrane-DAC. membrane に接続されているパイプに高圧ガスを流入させ、membrane を膨らませることで加圧する.

10 GPa, 7 GPa 程度である.

2.5.2 ルビー蛍光法

DAC を使った実験では、圧力を決めるのに、試料部にルビーを共に入れておき、その蛍光の圧力シフトから圧力を算出するルビー蛍光シフト法が一般的に用いられる. ここで用いられるルビーは、 Al_2O_3 の Al のうち 0.1% 程度が Cr に置き換わった人工ルビーである.

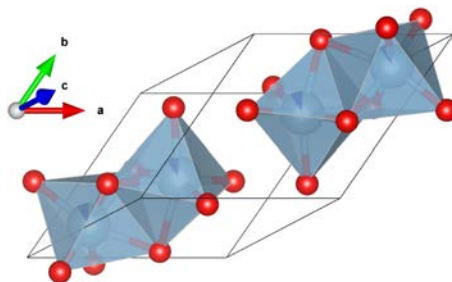


図 2.14 ルビーの結晶構造 赤色 : O, 水色 : Al, 青色 : Cr

ルビー中の Cr は Cr^{3+} として存在する. Cr^{3+} のエネルギー準位を図 2.15(a) に示す. Cr^{3+} は $[\text{Ar}]3d^3$ の電子配置を持つ. $3d$ 軌道に入る電子が 2 個以上の場合には $3d$ 電子間のクーロン相互作用の効果により, $3d$ 軌道が分裂する. 自由イオンの状態で $3d$ 電子間のクーロン相互作用を入れたときの準位は左端に示すように 4F , 4P , 2G に分離する. ここで, 上付き添字はスピン多重度 ($2S+1$) を示している. これに結晶場が作用することにより, 4A_2 , 2E , 2T_1 , 2T_2 , 4T_2 , 4T_1 のように分離する.

Cr を光励起すると, 基底状態から 2 つの励起状態 4T_1 (Y 帯; 青色), 4T_2 (U 帯; 緑色) への強い光吸収が起きる. 4T_2 , 4T_1 へ遷移した後は, 無放射遷移で (熱などになって) エネルギーを失って緩和し, 最低励起状態 2E となる. ここから基底状態 4A_2 へ戻るときに, 放出する光が R 線である [42]. ルビーの構造は, 6 つの O イオンが作る 8 面体がわずかに (111) 方向に沿って歪んでおり, これが 2E 準位を分裂させる. この分裂により, R 線は R_1 線と R_2 線から成る.

ルビーを加圧すると結晶が縮み, 結晶場 D_q が強くなるが, $3d$ 電子間のクーロン相互作用 B がそれ以上に大きくなる. この D_q と B の比 D_q/B と $3d$ 電子のエネルギー準位の関係を示したのが, 田辺-菅野ダイアグラムである. 図 2.15(b) に正八面体中の Cr^{3+} の田辺-菅野ダイアグラムを示す. ルビーに

第 3 章

$K_xFe_{2-y}Se_2$ の高圧下物性研究

この章では、 $K_xFe_{2-y}Se_2$ の性質、目的、試料準備、各測定の実験条件、および実験結果とその解析を述べる。

3.1 $K_xFe_{2-y}Se_2$ の特徴

バルクの β -FeSe では $T_c = 8$ K であるのに対し [27], FeSe 層の間にアルカリ金属を挿入してできる $A_xFe_{2-y}Se_2$ ($A = K, Rb, Cs$) は T_c が 30-46 K にも上昇する。それ故、FeSe 系ではアルカリ金属から FeSe 層への電子ドーピングが超伝導において重要な役割を果たすと考えられる。FeSe 層間へアルカリ金属を挿入し電子ドーピングしようとする、電荷のバランスを保つために FeSe 層に Fe の欠陥が生じる。そのため、この系は 122*系と呼ばれる。122*系は、以下に示すように、他の鉄系超伝導体と違う特性を示すことから、大きな注目を浴びている。

相分離

常温常圧下において、 $K_xFe_{2-y}Se_2$ は 2 つの相に本質的に相分離していることが分かっている [44]。1 つは、マイナーな金属 KFe_2Se_2 (122 相; 空間群 $I4/mmm$) で、およそ 10-20% を占める。122 相が T_c 以下で超伝導を起こすとされる。もう 1 つは、メジャーな AFM 絶縁体 $K_2Fe_4Se_5$ (245 相; 空間群 $I4/m$) で、80-90% を占める。245 相は 122 相と比較して Fe 空格子が $\sqrt{5} \times \sqrt{5} \times 1$ の周期でオーダーしている。2 相の結晶構造を図 3.1 に示す。これら 2 つの相は、図 3.2 のように入り組んだ相分離していることが分かっている [45]。さらに、熱処理の仕方によってその様態が変わり [46], 300 °C よりも高い温度でクエンチすると、メッシュ状の 122 相になり、それ以下の温度でクエンチするかクエンチせずに徐冷した場合はアイランド状の 122 相ができる。走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope; SEM) 画像で観察した表面を図 3.3(a) に示す。さらに図 3.3(a) 内に示すように、エネルギー分散型 X 線分析 (Energy dispersive x-ray spectrometry; EDX) の結果から、122 相のアイランド/メッシュでは Fe が多く含まれており、K が少ない事が分かる。また、それらの電気抵抗の温度依存性を図 3.3(b) に示す。Slow-cool が最も電気抵抗が高く、さらに 200–300 K で電気抵抗が低温になるにつれて上昇し、絶縁体的な振る舞いを示す。クエンチの温度が高くなるほど、これらの傾向が弱まっていき、だんだんと金属的な振る舞いとなる。これは、金属的な 122 相がアイランドからメッシュになることで導電パスが形成されることと対応する。

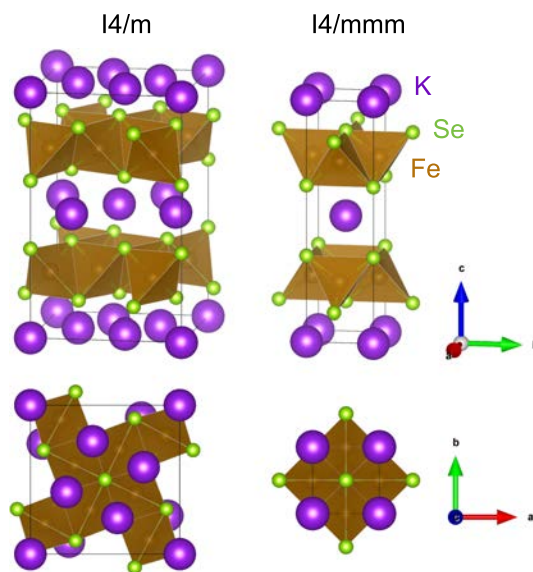


図 3.1 $K_2Fe_4Se_5$ (245 相) と KFe_2Se_2 (122 相). 245 相は Fe 空格子 order を持つ AFM 絶縁体で全体の 80-90% を占める. 122 相は金属で T_c 以下で超伝導を引き起こすとされる.

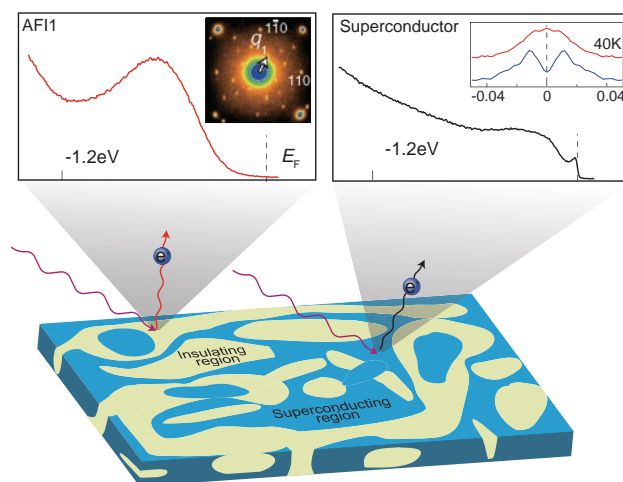


図 3.2 $K_xFe_{2-y}Se_2$ における相分離の概念図と光電子分光の結果 [45]. 超伝導相では超伝導ギャップが観測されている.

高い磁気モーメント

鉄系超伝導体は母物質の多彩な磁氣的性質が注目を集めている. 特に局所磁気モーメントの大きさの物質依存性は顕著で, $LaFeAsO$ の $0.3-0.8\mu_B$ から $FeTe$ の $2.0\mu_B$ と幅広く分布している. 図 3.4 に示すように, 中性子回折実験から, 122*系は他の鉄系超伝導体よりも顕著な磁氣的性質を見せる事が分かった [47]. この実験当初は相分離が提唱されておらず, 単相として解析されているが, Fe 1 つあたりの局所磁気モーメントの値が $3.3\mu_B$ を持ち, さらに, 異常に高いネール温度 $T_N = 559$ K を持つ.

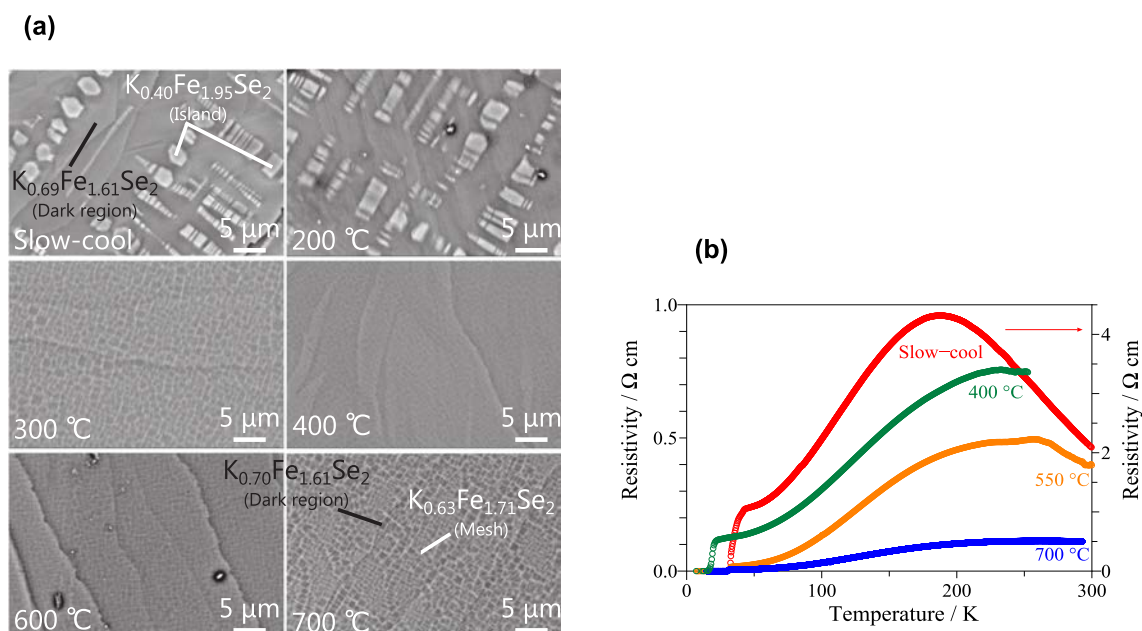


図 3.3 (a) 熱処理の異なる $K_xFe_{2-y}Se_2$ の SEM 画像と (b) それぞれの電気抵抗の温度依存性 [46].

様々な鉄系超伝導体の局所磁気モーメントを表 3.1 にまとめる．局所磁気モーメントの値はさまざまであるが，FeAs 系が小さく，FeSe 系が大きい値を取っているように見える．

表 3.1 代表的な鉄系超伝導体の超伝導転移温度 T_c ，ネール温度 T_N ，磁気モーメント μ/Fe

鉄系超伝導体	T_c [K]	T_N [K]	μ [μ_B]
FeTe	14	70	2.0
LiFeAs	18	165	0.9
BaFe ₂ As ₂	29	138	1.3
LaFeAsO _{0.89} F _{0.11}	26	140	0.35
$A_xFe_{2-y}Se_2$	30	559	3.3

ホール面の非存在

$K_xFe_{2-y}Se_2$ 系が他の鉄系超伝導体と一番異なっているのは，フェルミ面にホール面が存在しないことである．図 3.5 に示すように，角度分解光電子分光 (Angle-resolved photoemission spectroscopy; ARPES) の結果によると，他の鉄系超伝導体には存在する Γ 点付近のホール面が存在せず，電子面のみが存在することが示された [48]．そのため，電子面とホール面のネスティングによる反強磁性揺らぎによる超伝導機構は否定される事となり，ホール面の非存在が確認された事で， s_{\pm} の反強磁性揺らぎの機構を再考する 1 つのきっかけとなった．

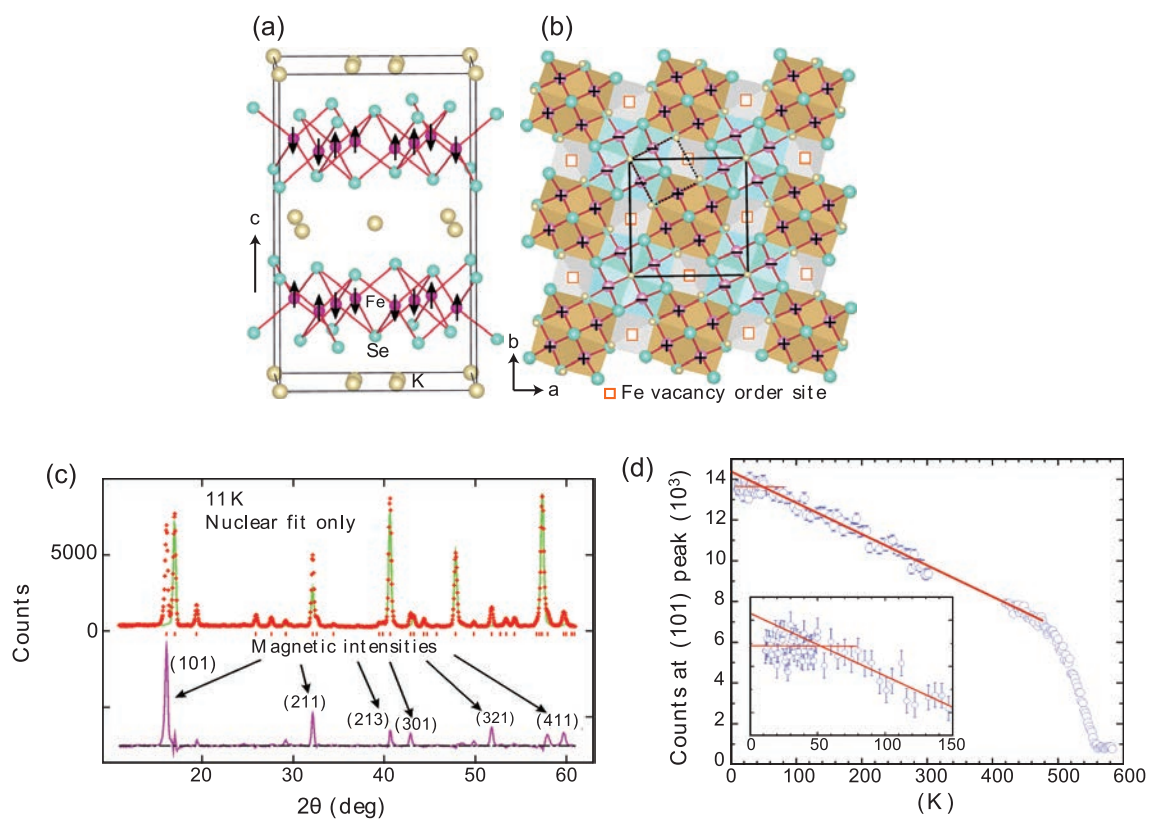


図 3.4 (a-d) $K_xFe_{2-y}Se_2$ の磁気的性質 [47]. (a-b) 結晶構造と反強磁性秩序. (c) 粉末中性子回折実験データ. 原子核散乱以外のピークが磁気由来によるものである. この実験から算出される局所磁気モーメントは $3.3\mu_B$ もの高い値をもつ. (d) (101) 磁気ピーク強度の温度依存性. 磁気ピークが消えるネール温度はおおよそ 559 K である.

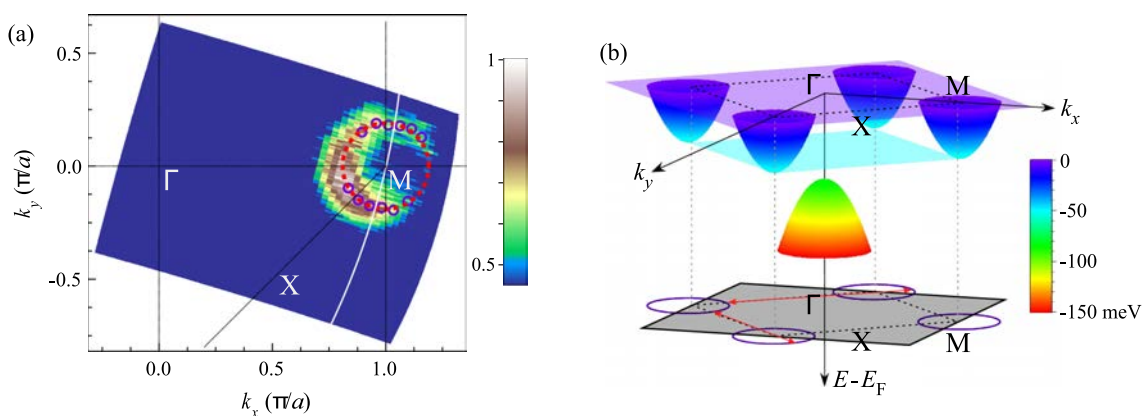


図 3.5 (a) 光電子分光で観測された $K_xFe_{2-y}Se_2$ のフェルミ面と (b) その概念図 [48]. Γ 点付近にホール面が存在せず, バンドが沈みこんでいる.

圧力変化

鉄系超伝導体における T_c の圧力変化が様々な系で測られてきた。鉄系超伝導体を加圧すると、常圧における T_c が一旦少し上昇するかそのままの T_c を保った後、さらなる加圧により T_c が減少しやがて SC が消失するというのが典型的な T_c の圧力変化である。また、超伝導相が消失した後に再び第 2 の超伝導相が現れる物質も今まで幾つか見つかったが、第 1 相の T_c よりも低いことがほとんどであった。しかし、2010 年に、図 1.14 に示すように、Sun らは $K_xFe_{2-y}Se_2$ は加圧により超伝導転移温度 T_c が減少して最初の SC-I 相が一旦消失した後、再びより高い T_c の超伝導相 SC-II が現れる事を報告した [32]。この SC-II 相は SC-I 相よりも転移温度が高く、SC-II 相の起源について多くの興味を引いている。

その後、このダブルドーム型超伝導のより詳細な研究がなされた。122 相だけの試料を合成する事は難しいため、122 相と 245 相が共存した $K_xFe_{2-y}Se_2$ と 245 相だけの $K_2Fe_4Se_5$ が合成され、それぞれで高圧下での電気抵抗の温度依存性が測定された [49]。その結果、図 3.6 のように、245 相では 22 GPa までの圧力範囲で超伝導が発現しなかったため、2 つの超伝導相 (SC-I, SC-II) は 122 相で発現していると考えられる。

3.2 目的

ここでは、この SC-II の高い T_c が出現した理由を探るべく、研究を行った。SC-II が急に発現したという事は一時転移的な結晶構造や電子構造の変化があると考えられる。高圧での構造研究は以前にもなされていたが、SC-II の圧力領域までの研究はなく、さらに、電子状態等についても全く研究がなされていなかった。そこで、より高圧側までの結晶構造の解明とその時の 3d 電子状態、スピン状態がどのように変化しているのかを調べるために、高圧下での X 線回折、X 線発光・吸収分光、メスバウアー分光を行った。

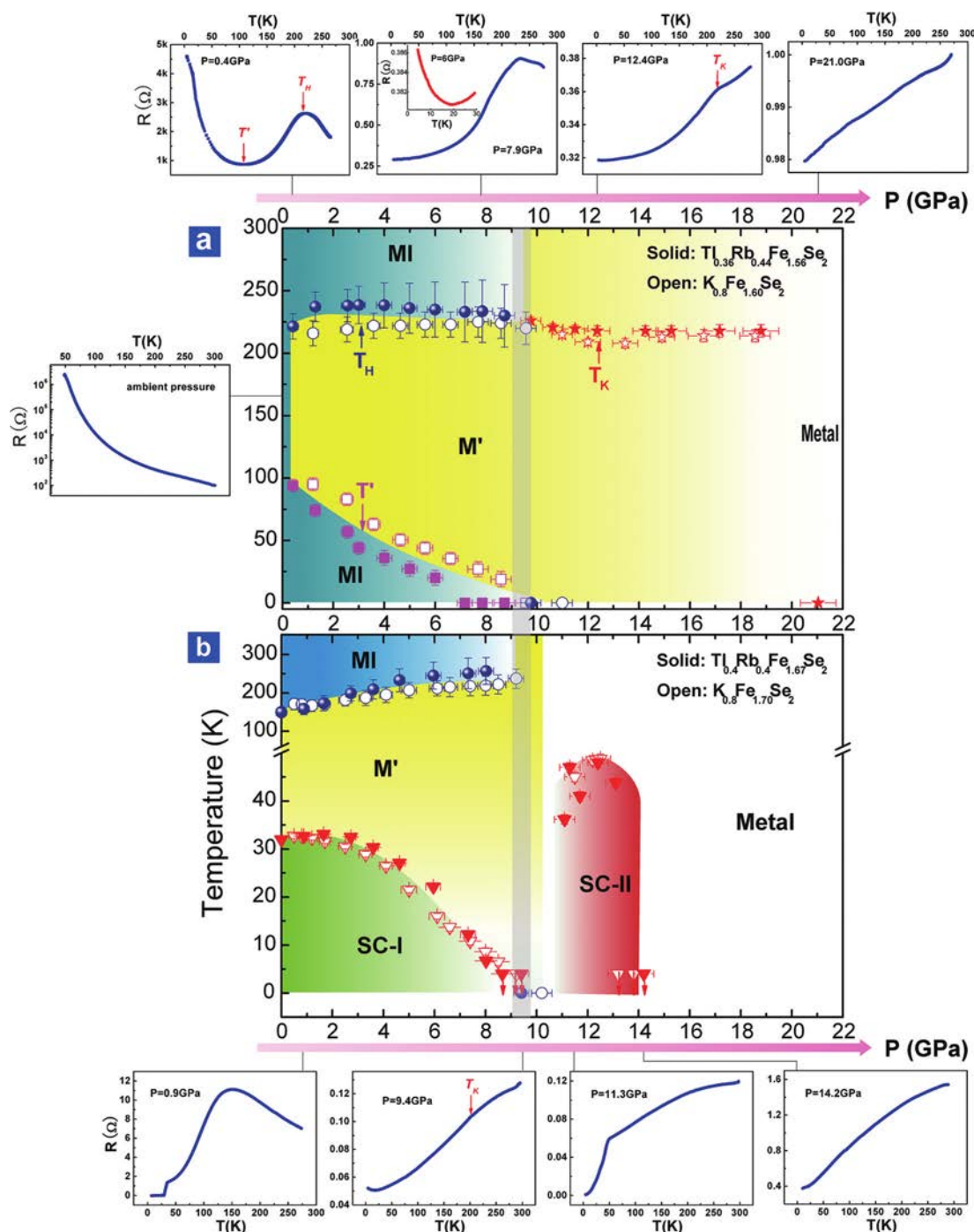


図 3.6 (a) $A_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ (245 相) と (b) $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ (122 相 + 245 相) の圧力-温度相図 [49]. 245 相のみだと超伝導が出ず、122 相 + 245 相では超伝導が出るため、122 相が SC-I, SC-II を発現していると考えられる。

3.3 試料

$K_xFe_{2-y}Se_2$ は上で述べたように熱処理によって試料の形態が変化する [46, 50]. 本論文では, 異なる熱処理によって物性が変わることも期待して, 以下の 2 つのサンプルを用意した:

1. $K_{0.77}Fe_{1.68}Se_2$ (550 °C quenched sample)
550 °C の温度から水で急冷したもので, メッシュ状の 122 相が現れる.
2. $K_{0.62}Fe_{1.65}Se_2$ (slow-cooled sample)
徐冷したもので, アイランド状の 122 相が現れる.

これらのサンプルは, NIMS の田中将嗣氏, 岡崎宏之氏 (現: 東北大 ARMS), 尾崎壽紀氏 (現: 関西学院大学), 高野義彦氏らに作成・組成の決定, SEM 画像の撮影をして頂いた. 試料作成の手法はセルフフラックス法である. 具体的な手順は以下のとおりであり, 図 3.7 にその様子を示す.

1. まず, Ar 雰囲気グローブボックス内で Fe (純度 99.999%), K_2Se (純度 99%) の粉末と Se (純度 99.999%) の粒を $K : Fe : Se = 0.8 : 2 : 2$ となるように秤量する.
2. それをアルミナ坩堝に入れ, こぼれないようにクォーツウールと共に片側を閉じたクォーツ管に入れる.
3. クォーツ管の閉じられていない方の口をゴムチューブとコックで塞いでグローブボックスから取り出す.
4. 取り出したクォーツ管を真空ポンプにつなぎ, 管内を真空引きしながら, バーナーでクォーツ部分を焼き切って真空のままクォーツ管を閉じる (図 3.7(a-b)).
5. 電気炉にクォーツ管を入れ, 規定の熱処理を行う.

今回の熱処理方法は, 550 °C quenched と Slow-cooled の試料で図 3.8 のように行い, 一度の加熱 (ワンステップ法) により試料を作成した [51].

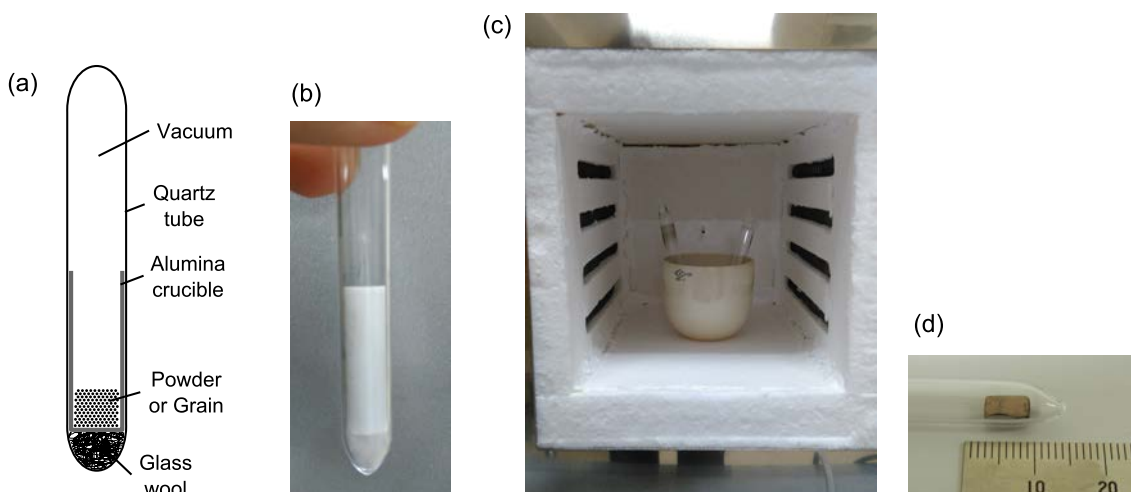


図 3.7 (a) セルフフラックス法の概要と (b) その写真. (c) 電気炉の写真.

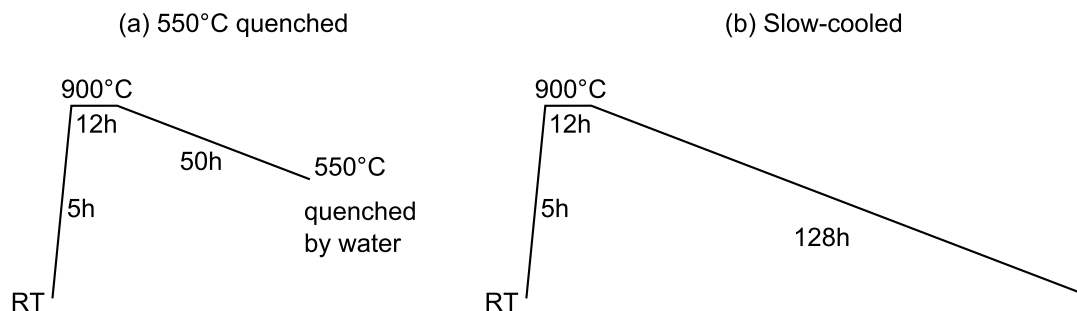


図 3.8 (a) 550 °C quenched と (b) Slow-cooled の試料の熱処理の概要.

図 3.9 は、画像が薄くて見えづらいが、slow-cooled の試料ではサンプル上にアイランド状のものが出来ており、550 °C quenched の試料ではそれが確認できない。図 3.3(a) のような状態になっていると考えられる。

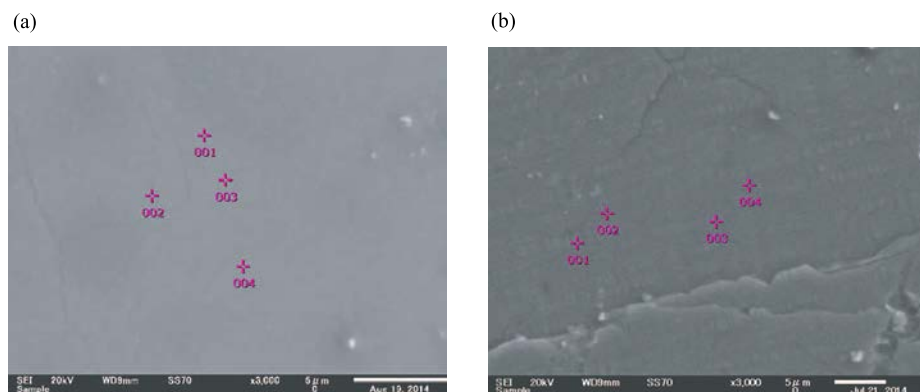


図 3.9 (a) 550 °C quenched と (b) Slow-cooled の試料の SEM 画像。画像が薄くて見えづらいが、slow-cooled の試料ではアイランド状のものが見え、550 °C quenched では見られない。

3.4 実験条件

3.4.1 高圧下粉末 X 線回折測定

光学系

高圧下粉末 X 線回折測定は SPring-8 の BL12B2 で行った。BL12B2 は偏光電磁石のビームラインで、図 3.10 の光学系を使用する場合、5-25 keV のエネルギー範囲をカバーする。偏光電磁石から放出された白色 X 線を二結晶分光器 (Double Crystal Monochromator; DCM) とミラーを用いて単色化し、サンプル位置でコリメートしておおよそ $100 \times 100 \mu m^2$ のビームサイズにしている。サンプル位置には DAC を設置し、Diamond-in-Diamond-out の Debye-Scherrer 光学系を用いた。今回の測定では、約 20 keV の入射 X 線を用いた。

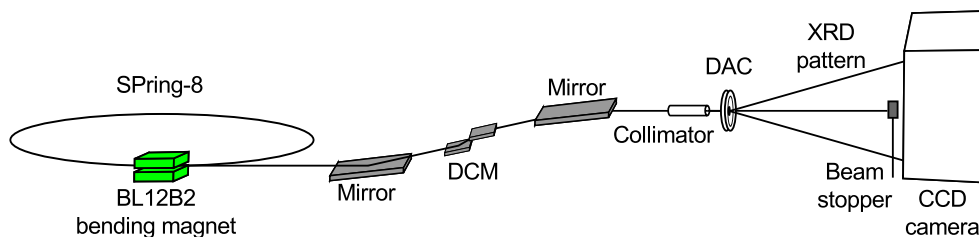


図 3.10 BL12B2 の概要図. 偏光電磁石から放出された放射光を DCM とミラーで単色化し、コリメータで $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ のサイズにしたビームを DAC 内の粉末試料に照射する. そこから得られる粉末試料からの回折パターンを CCD カメラで読み込む.

サンプリング

微小試料の DAC のサンプルチェンバー内へのセットをサンプリングと呼んでいる. 試料は反応性が高いため、全ての作業を Ar 雰囲気下のグローブボックス内で行った. サンプリングの作業では日本原子力開発機構（現：量子科学技術研究開発機構）関西光科学研究所播磨地区の放射光物性研究棟内にあるグローブボックスを使わせて頂いた. 試料は乳鉢で粒径がおおよそ $5 \mu\text{m}$ となるように細かく砕いた. 圧力媒体としては、NaCl を用いた. 粉碎した試料は圧力媒体の NaCl と良く混ぜ、選択配向性になるべく出ないようにした. このように調整した試料を顕微鏡で見ながら、ピンダイスの針などを用いて DAC 内に導入した. DAC は $500 \mu\text{m}$ キュレットのアンビルを用い、ガスケットはホールサイズが $200 \mu\text{m}$ のステンレス製の物を用いた. DAC には試料と共にルビーボール（直径約 $20 \mu\text{m}$ ）を導入し、圧力測定のモニターとした.

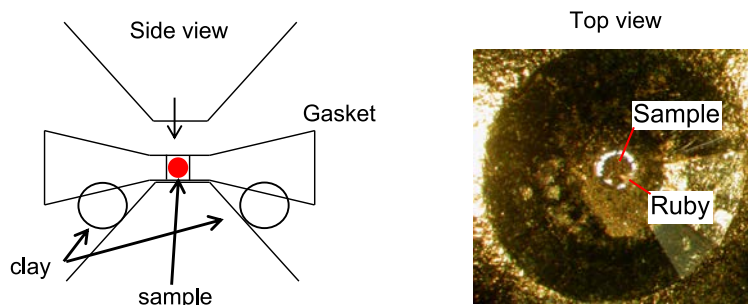


図 3.11 サンプリングの概要図と写真.

加圧・圧力測定

DAC としては、3 箇所のネジによって加圧する、3-pin DAC (Easy lab Boehler-Almax Plate DAC) を用いた (図 3.12(a)(b)). 外側のネジは動かさず、内側のネジを締めて DAC 自体を曲げて加圧する. これには図 3.12(c) のように 3 つのネジが同時に閉まるように工夫した加圧装置を用いることで、片方のネジだけ強く締めてしまうことを防いだ. 片方のネジだけ強く締めると、キュレットの部分がずれて、ダイヤモンドアンビルを壊してしまう恐れがある.

圧力測定にはルビー蛍光法を用いた. 励起光源にはネオジウムバナデート (Nd: YVO₄) の結晶による発振波長 532 nm のダイオードレーザー (Laser Quantum DL532-10) を 200 mW の連続出力で固

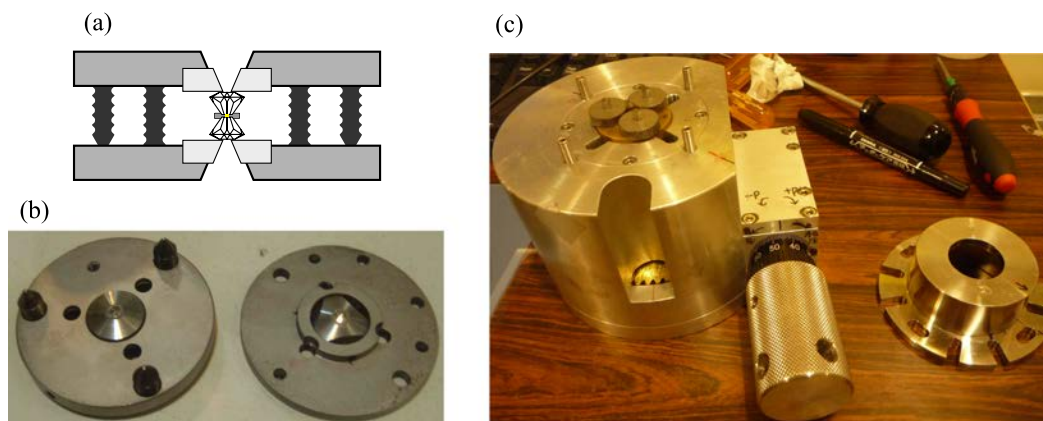


図 3.12 (a) 3-pin DAC の概要図．外側のネジは動かさずに支えとして使い，内側のネジを締めて DAC 自体を曲げて加圧する．(b) 3-pin DAC を分解した写真．(c) 3-pin DAC の加圧装置．3 つのネジが同時に回せるように工夫してある．

定し，レーザー光をルビーに照射している．分光器はラマン分光装置（セキトロン STR500-3 Raman Imaging Spectrometer）を使用した．分光器の回折格子は 600 本/mm のものを用い，検出器は $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ で動作している．レーザーと分光器は顕微鏡とつながっており，DAC のサンプルチャンバーの部分顕微鏡でモニターしながら，DAC 内のルビーを観測することができる．ラマン分光装置の CCD ピクセルと波長の対応づけをするために Ne ランプの幾つかのラインを用いて波長校正を行った．波長校正したラマン分光装置で DAC に封入されたルビーの蛍光を測定し，ルビーの R_1 線から式 (2.7) を用いて DAC 内の圧力を算出した．

粉末 X 線回折測定

試料を入れた DAC を設置した後，CCD の前に検出器を設置して DAC を動かして透過光が強い部分に固定し，サンプルチャンバーの中央に X 線が照射されるように設置した．この時，ステンレスガスケットにビームが当たると Fe の回折パターンが混入するので注意した．

入射 X 線のエネルギーの校正は，DAC に NIST 製の標準試料 CeO_2 を入れて XRD パターンを測定し，既知の CeO_2 の格子定数から実際の CCD-試料間の距離および波長を算出する．

また，測定データは画像として出力されるが，Fit2d というソフトウェア [52] を用いてデータを 1 次元化した [53]．Fit2d は CeO_2 のデータと波長を読み込ませることで CCD-試料間の距離，ラウエパターンのセンターポジションを算出してくれる．また，2 次元データを積分して 1 次元データにする際，手作業だが，積分範囲から除外するマスク機能が使える．これらの積分のためのパラメータを用意する事で各圧力ごとの 2 次元データを 1 次元データに変換した．

3.4.2 高圧下 X 線発光分光・吸収分光測定

光学系

高圧下 X 線発光分光および吸収分光測定は SPring-8 の BL12XU で行った．BL12XU はアンジュレータのビームラインで 4.5-35 keV のエネルギー範囲をカバーする．アンジュレータから放出された X 線を DCM の Bragg 反射を利用して特定の X 線のエネルギーを取り出す．このままでは，Bragg 反

射で取り除けなかった高次光が含まれるため、ミラーの全反射を用いて単色化する。その後、ビーム軸を整え、Kirkpatrick-Baez mirrors (K-B mirrors) を用いてサンプル位置で集光する。集光されたビームはおよそ $20\text{-}30$ (horizontal) \times $30\text{-}40$ (vertical) μm^2 のビームサイズが得られる。入射エネルギーは Fe 箔と Co 箔の K -edge を測定することで校正を行った。検出器 PN5 で空気散乱強度を測定して入射光強度をモニターする事ができる。また、検出器 PN6 は透過光強度をモニターできるので DAC 中の試料を探すときに用いる。

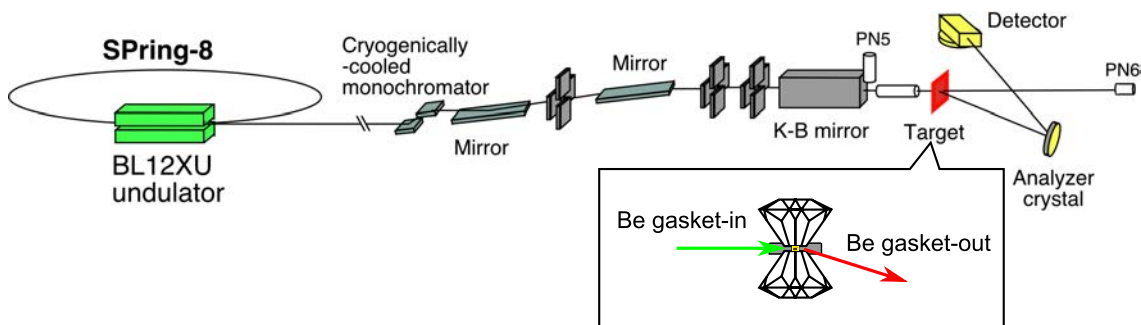


図 3.13 BL12XU の概要図。アンジュレータから放出された放射光を DCM とミラーで単色化し、K-B mirrors で $20\text{-}30$ (horizontal) \times $30\text{-}40$ (vertical) μm^2 のサイズに集光したビームを DAC 内の試料に照射する。検出器 PN5 で空気散乱強度を測定して入射光強度をモニターする事ができる。検出器 PN6 は透過光強度をモニターできるので DAC 中の試料を探すときに用いる。

アナライザーは Rowland 円は曲率半径 $R \sim 1$ m の Si(531) を使い、図 3.14(a) のような配置にした。観測する発光のエネルギーが低く、空気中の透過率は極めて低い。アナライザー系は大気中にある。そのため、アナライザー系の間に He path という内部を He で満たした path を設置する。試料～アナライザー結晶～検出器間距離を 3.83 m として計算すると、Fe $K\beta$ 線 (~ 7050 eV) における空気中での透過率が 0.16% なのに対して、He では 98.6% となるため、He path の設置は必須である。また、発光スペクトルの分解能は入射エネルギーが 7.6 keV の時 1.5 eV 程度であり、吸収スペクトルの分解能は 7.6 keV で 1 eV 程度である。

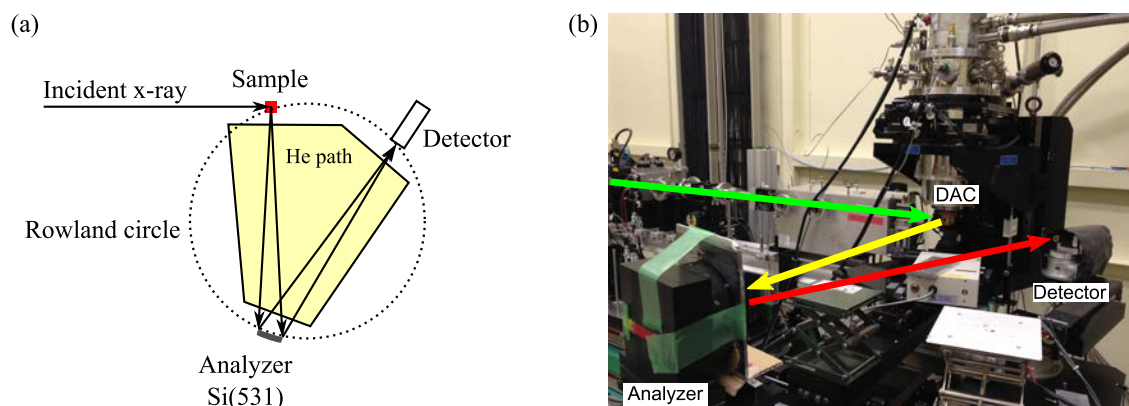


図 3.14 (a) アナライザー系の概要図。試料からの発光をアナライザー系で分光する。間に置かれた He path により空気散乱による強度減衰を抑える。(b) 実際のアナライザー系の写真。見やすいように He path は取り除いてある。

Be は幾つかの遷移金属の不純物を含有し、我々が使用した I-220-H grade の Be で 0.15% ほど鉄の不純物を含んでいる。そのため、Be ガasket の入射 X 線の通る部分は試料と同時に発光する。ビームが Be ガasket 中を通る距離が長いので、Fe $K\beta$ 発光分光において Be 中の鉄不純物からの発光が、大きなバックグラウンドとして信号に乗ってくる。この光学系では、入射ビームと平行な方向 (y 軸) に数 mm ずれても発光を観測できる。つまり、 y 軸方向に対して信号強度は鈍感である。そのため、Be ガasket からの発光を捉えやすい。なるべく試料からのみの発光を取り出し、Be ガasket からのバックグラウンドを軽減するには図 3.15 で示す Be ガasket に被せるスリット系 (ガasket カバー) を用いる。このガasket カバーは Mo 製で、入射 X 線も完全に遮る。この Be からのバックグラウンドを低減するために、従来、DAC 外に数 10 ミクロン幅のスリットを設置してそれをできるだけ DAC に近づけるといった方法がとられることが多かった。しかし、この外部スリットを使う方法だと DAC を真空槽の中に置くことができない。我々が新たに提案したこのスリットの利点は、DAC を真空槽のなかに置いて、低温高压下での測定が可能な点にもある。実際に、次章の $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ の実験ではこれを低温で用いた。これで、バックグラウンドをどれだけ抑える事ができるかは、ビームに対して横方向にスキャンする事で見積もることができる。Detector 強度は試料に X 線が当たっていない位置においても少し強度が出ている。これがガasket 由来によるもので、バックグラウンドである。強度比を見積もるとおよそバックグラウンドは数 % 程度までに抑える事ができた。

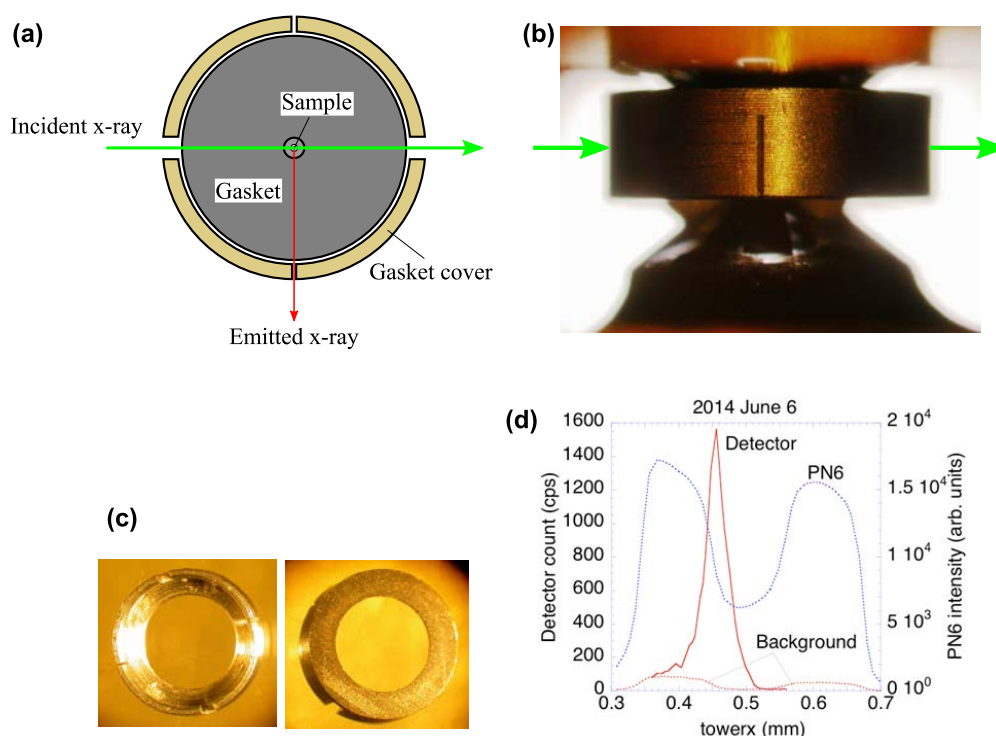


図 3.15 (a) ガasket カバーの概要図。このスリット系で Be ガasket に含まれる Fe 不純物からの発光を遮り、サンプルからの発光のみを観測できる。(b) ガasket カバーを DAC にセットした写真。左側から入射光が入り手前のスリットから発光を観測する。(c) ガasket カバーの写真。(d) ガasket カバーを付けたときの強度とバックグラウンド。

サンプリング

X 線回折実験と同様に、全てのサンプリング作業をグローブボックス内で行った。試料は乳鉢で少し砕き、試料サイズがおおよそ $50\ \mu\text{m}$ くらいの物を選び、顕微鏡で見ながら針などを用いて DAC に導入した。DAC は $300\ \mu\text{m}$ キュレットのアンビルを用い、ガスケットはホールサイズが $100\ \mu\text{m}$ の Be 製の物を用いた。図 3.16 のように、DAC には試料と共に圧力媒体の NaCl とルビーボール (直径約 $20\ \mu\text{m}$) を導入した。この時、ガスケットカバーをつけるのを忘れないようにした。

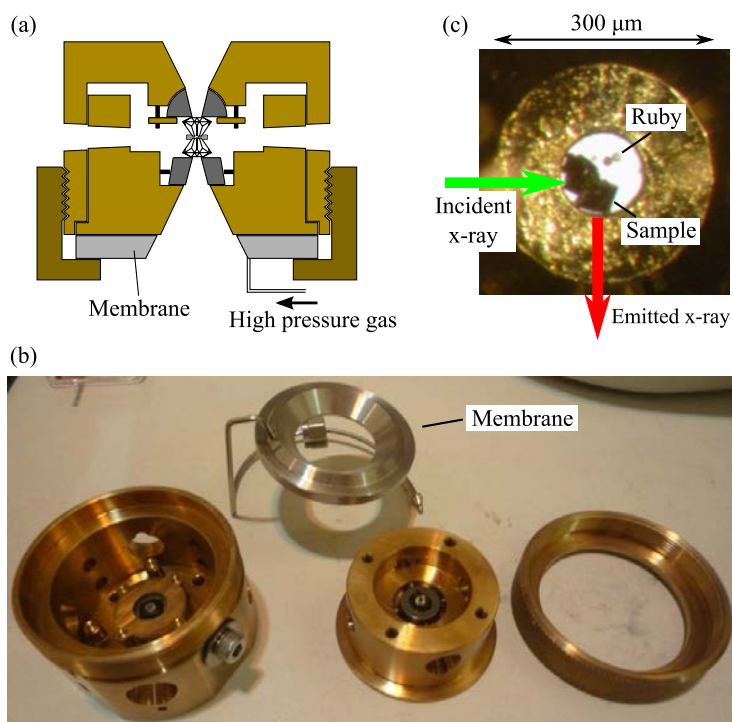


図 3.16 (a) Membrane-DAC の概要図。Membrane に高圧ガスを流入し、圧力を印加する。(b) Membrane-DAC を分解した写真。(c) サンプルチャンバーをダイヤモンドを通して見た顕微鏡写真。外円部分はダイヤモンドアンビルのキュレット部分で、直径は $300\ \mu\text{m}$ である。その内側のサンプルチャンバー内に試料とルビー、圧力媒体が入っている。Be ガスケットを通して X 線を入射/出射する。

加圧・圧力測定

加圧には Membrane-DAC を用いた。Membrane-DAC に送り込む超高純度 He 高圧ガスは減圧弁 (千代田精機 TKR-170H-H) と圧力コントローラー (Easy lab 1-A75003 GM Controller) の 2 つで圧力を調整した。圧力コントローラーは $1\ \text{KPa}$ 単位で圧力を調整することができる。圧力測定は基本的に粉末 X 線回折測定で用いた方法と同じであるが、光ファイバーをハッチの中に導いて、ルビー蛍光を測定するための光学系と DAC を実験ハッチ内に置いたまま測定できるようになっている。加圧するには、ルビー蛍光をモニターしながら、圧力コントローラーを操作する。

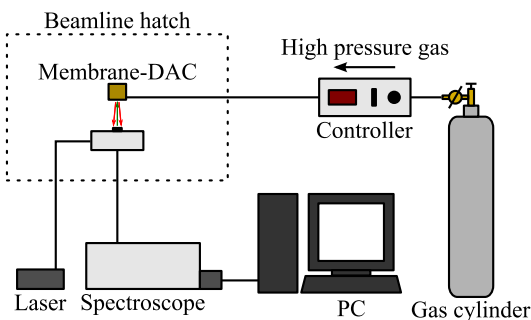


図 3.17 ルビー蛍光測定装置の光学系。光ファイバーを実験ハッチの中に導いて、実験ハッチの外から加圧とルビー蛍光測定の操作ができるようにしてある。

X 線発光分光・吸収分光測定

Fe $K\beta$ 発光測定と PFY-XAS 測定の概要図を図 3.18 に示す。Fe $K\beta$ 発光分光の測定では、入射エネルギーを Fe K -edge よりも十分高い 7160 eV に合わせたまま、アナライザー系を動かして発光のエネルギーを 7025–7072 eV の範囲で測定した。また、PFY-XAS の測定では、Fe $K\beta$ スペクトルを測定した後、発光のエネルギーを $K\beta_{1,3}$ のピーク位置に合わせたまま、入射エネルギーを 7105–7160 eV の範囲で測定した。

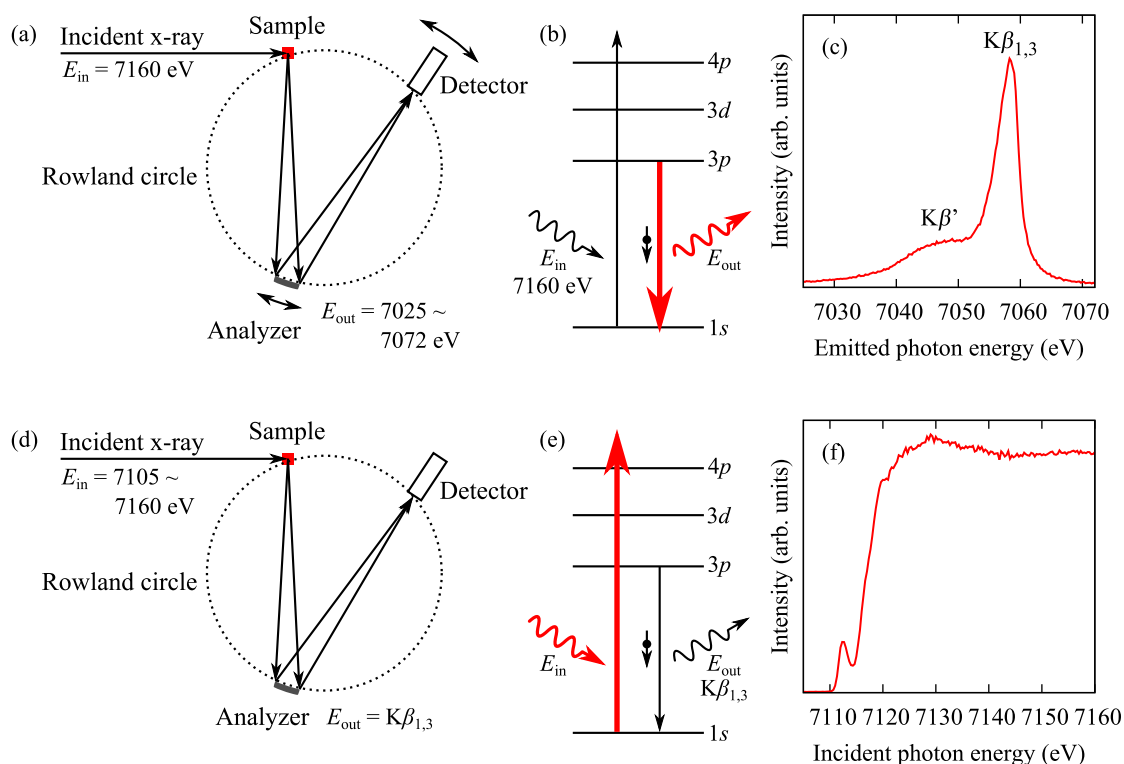


図 3.18 発光分光測定における、(a) 光学系、(b) Fe のエネルギーダイアグラム、(c) スペクトル。PFY-XAS 測定における、(d) 光学系、(e) Fe のエネルギーダイアグラム、(f) スペクトル。

3.4.3 メスバウアー分光

試料

DAC は粉末 X 線回折で用いたものと同じものを用い、加圧の仕方や圧力測定も全く同じ手法で行った。試料のローディングについては、粉末としてではなく、バルクとして封入した。この試料は *ab* 面で容易にへき開するため、30 μm 程度の薄い板状に切り分けて用いた。DAC にはキュレット面と *ab* 面がなるべく平行（ビームと *c* 軸が平行）になるように試料をいれ、圧力媒体として NaCl、圧力モニターとしてルビーを一緒に入れてある。なお、全ての作業は Ar 雰囲気下のグローブボックスで行った。

光学系と測定

高圧下のメスバウアー分光測定は SPring-8 の BL11XU で行った。図 3.19 に BL11XU の光学系を示す。入射 X 線のエネルギーは ^{57}Fe の核励起に合わせて 14.4 keV の X 線を用いた。シンクロトロン放射光 (SR) を Si(111) の 2 結晶モノクロメーター (Double crystal monochromator; DM) と Si(511) と Si(975) を使った 4 結晶の高エネルギー分解モノクロメーター (High energy resolution monochromator; HRM) を用いて 2.5 meV 程度の範囲まで単色化する。その後、C(220) の位相差体 (Phase retarder; PR) を用いて直線偏光を無偏光のビームに変換し、多層膜 X 線集光ミラー (Multilayer X-ray focusing mirror; MXFM) によってビームサイズを $0.4(V) \times 0.02(H)$ mm に集光し、DAC の中心へと当てる。ビームサイズが DAC の試料部分に比べて大きい、ガasket に Re を用いることでガasket に含まれる ^{57}Fe からの影響を抑えることができる。

DAC を透過した X 線は、10 Hz で振動する周波数可変核モノクロメーター (Variable frequency nuclear monochromator; VFNM) の $^{57}\text{FeBO}_3$ 完全結晶で分光され、NaI シンチレーションディテクター (D) で強度測定される。VFNM では、共鳴条件と回折条件を満たすと核共鳴ブラッグ散乱が起きるため、より高分解の超単色 X 線分光測定が可能となる。

測定は、室温で、SC-II がなくなる 15 GPa までの圧力範囲で行った。

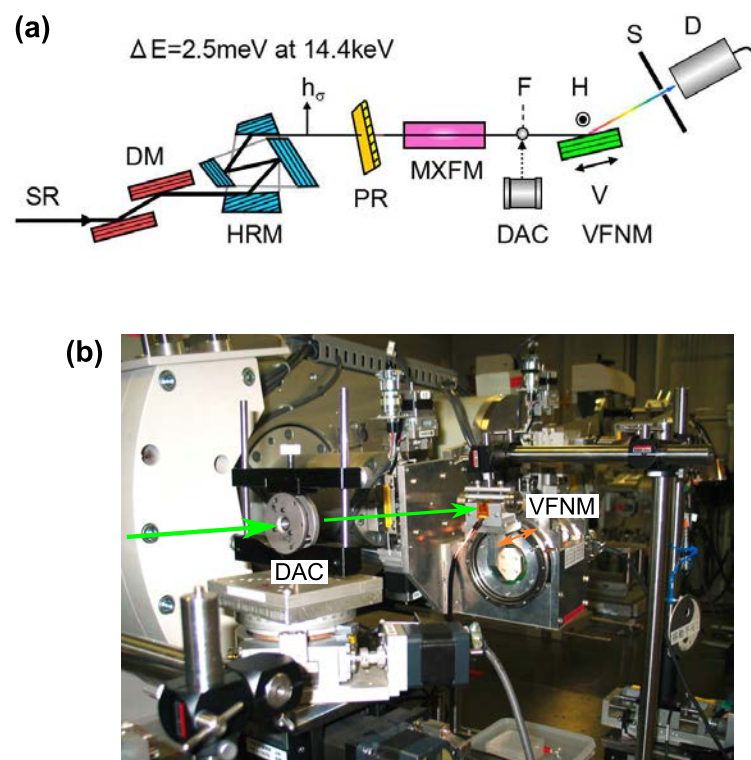


図 3.19 (a) メスバウアー測定時の BL11XU の光学系. (b) ビームラインの写真. 左から X 線が入射し, DAC を透過した後, VFNM とディテクターで検出される.

3.5 実験結果

3.5.1 高圧下粉末 X 線回折

550 °C quenched 試料と slow-cooled 試料の粉末 X 線回折 (Powder X-ray Diffraction; PXRD) パターンを図 3.20 に示す。

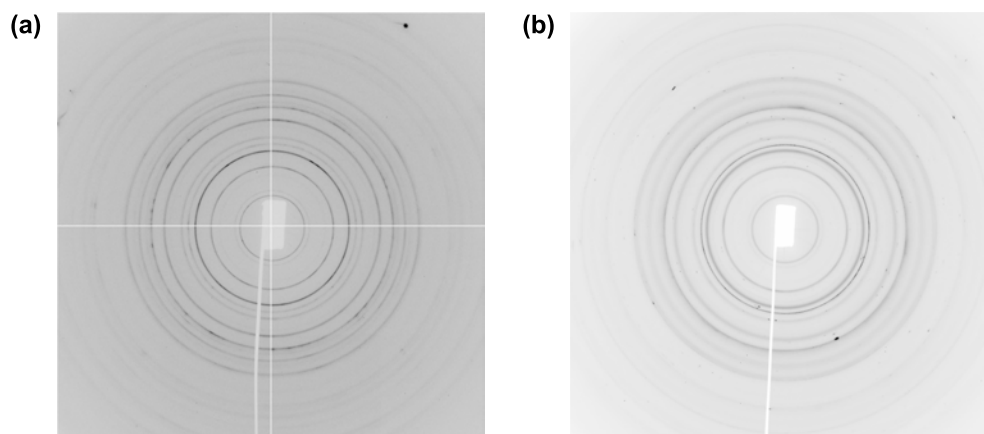


図 3.20 (a) 550 °C quench と (b) slow-cooled の常圧側の XRD パターン．圧力媒体として用いた NaCl の強いピークが混じっている．

この 2 次元の XRD パターンは Fit2d プログラムを用いて積分し、一次元化した [53]．画像ではダイヤモンドとルビーからの強いブラッグピークを含むが、積分時にこれらを除くマスク処理を行った．それらの圧力依存性のグラフを図 3.21, 3.22 に示す．

鉄の空格子オーダーによって現れる超格子反射 (110) が両試料とも 11–12 GPa 付近で消失している．ルビー蛍光スペクトルのブロードさから DAC 内には圧力分布があり、圧力誤差はおおよそ 1 GPa 程度だと考えられる．このことから、ちょうど圧力が SC-II 領域に入ったところで、両方の試料で 245 相の空格子オーダーが消えたことを示唆する．この時、結晶の対称性が良くなり、空間群が $I4/m$ から $I4/mmm$ となる．これは、以前からの結果とも一致する [54]．

図 3.24 に $I4/m$ の構造を仮定して求めた格子定数の圧力依存性を示す．本来、加圧と共に $I4/m$ の構造は徐々に減っていき、11–12 GPa の圧力で $I4/mmm$ の構造に入れ変わるはずである．しかし、これら 122 相と 245 相の 2 相は結晶構造が非常に似通っており、現れるピークの違いは Fe 空孔子のオーダーに起因するものと、僅かな格子定数の違いによるピーク位置のシフトだけである．NaCl を圧力媒体として用いた今回の実験では高圧下で非常にピークがブロードとなり、これら 2 相を区別するのは非常に困難である．そこで、これら 2 相を一つの $I4/m$ と近似して、幾つかのピークを用いて格子定数を求めた．ピークフィットから求めた結果を図 3.24 に示す．そのようにして求めた格子定数は圧力とともに減少しているが、図 3.24(a,f) のように c 軸の傾きが 11–12 GPa で変わっており、ここで c 軸方向の圧縮率が変わっている事を意味する．550 °C quenched 試料と slow-cooled 試料では、少し変化の仕方が違っており、550 °C quenched 試料の方が c 軸の圧縮率が大きく変化している．これは、恐らく 122 相がこの圧縮率の変化の要因だと思われる．図 3.3 に示す通り、245 相に比べて 122 相は K の量が少ないため K 層と FeSe 層の反発が弱く、 c 軸に圧縮し易いと考えられる．quenched 試料ではこの 122

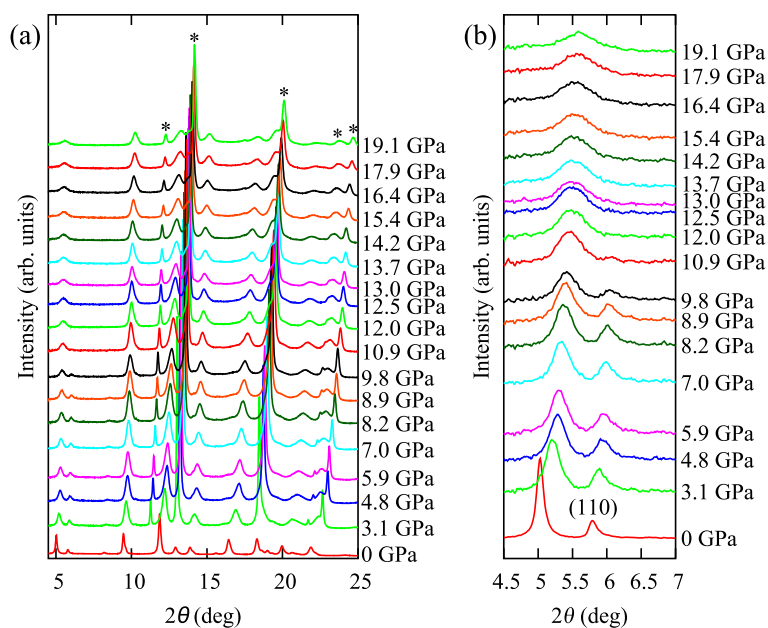


図 3.21 (a) 550 °C quench sample の XRD パターン. 入射 X 線のエネルギーは $E_{in} = 19.997$ keV であった. *マークは圧力媒体として用いた NaCl のピークを表す. ただし, 0 GPa のデータには NaCl は混入していない. (b) (a) の低角側の拡大図. 超格子反射 (110) が 11 GPa 付近で消失している.

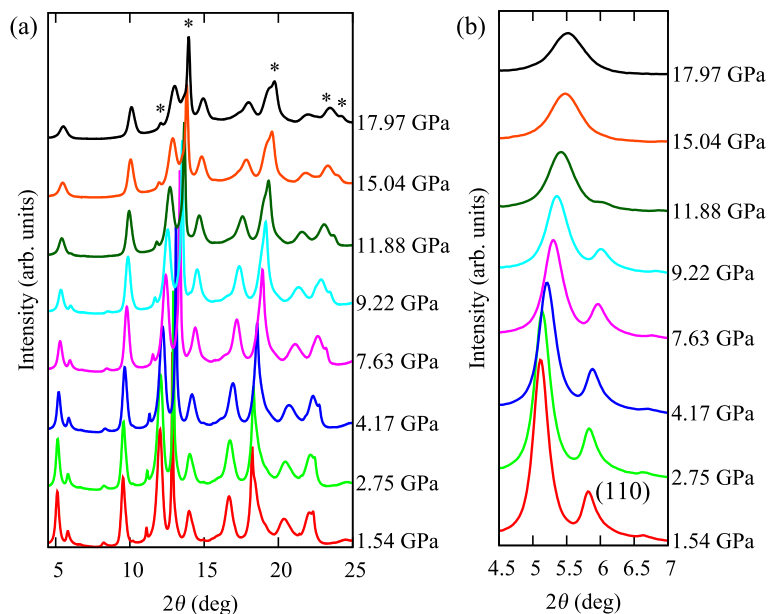


図 3.22 (a) slow-cooled sample の XRD パターン. 入射 X 線のエネルギーは $E_{in} = 20.016$ keV であった. *マークは圧力媒体として用いた NaCl のピークを表す. (b) (a) の低角側の拡大図. 超格子反射 (110) が 12 GPa 付近で消失している.

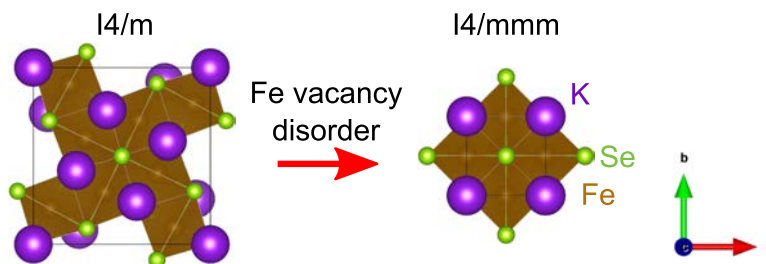


図 3.23 $K_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ の Fe 空孔子オーダーの消失. これに伴い, $I4/m$ から $I4/mmm$ に空間群が変化している.

相が 245 相をメッシュ状に覆っているため, 全体として圧縮し易い構造となっているため, quenched 試料の方が顕著な結果が現れたと考えられる. 一方, 硬い 245 相に 122 相が覆われている slow-cooled 試料では全体が圧縮しづらいため, a 軸, c 軸共に単調な変化をしていると考えられる. 図 3.24(a,b) に示すように, 245 相の (110) ピークは 11–12 GPa で消え, (110) ピーク強度と (002) ピーク強度の比もここでもなくなる事が分かる. ピーク強度比については, Fe 空孔子のサイトの占有率は完全に 0 ではなく, この占有率が変わると強度も変わるため [55], 単純に強度比の高いものが 245 相の割合が高いとは言えない.

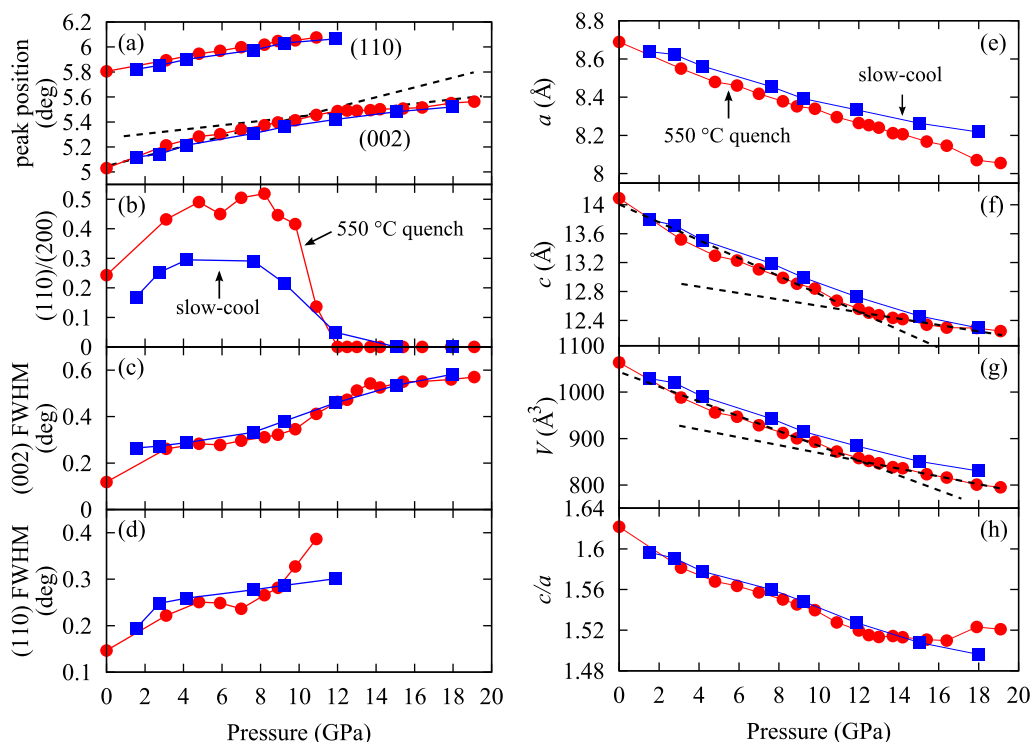


図 3.24 $I4/m$ の構造を仮定して決定した 550 °C quench sample (赤丸) と slow-cooled sample (青四角) の格子定数の圧力変化.

ここで重要なのは, 122 相の圧縮率がちょうど SC-II が発現する付近の圧力で変わったということであり, これは, 結晶構造がここで変わり, 1 次転移的な超伝導相の出現をサポートしているかもし

れない。Fe の空孔子オーダーも消失しているが、これは SC-I 側から徐々になくなっていき、SC-I と SC-II の間で消えるような 2 次転移的な変化をしている。対して、 c 軸の格子定数の傾きの変化はある一点で起こっているように見え、1 次転移をサポートしても良いはずである。図 3.25 に示すように、似たような性質が $EuFe_2As_2$ でも見られている [56]。この系もやはり、 c 軸および体積の圧縮率が変化している。この系では、図 3.25 の結晶構造のような、tetragonal (T) 相から c 軸方向に縮んだ collapsed tetragonal (cT) 相に転移すると言われている。図 3.26 に示すように、cT 相では c 軸方向の As-As 結

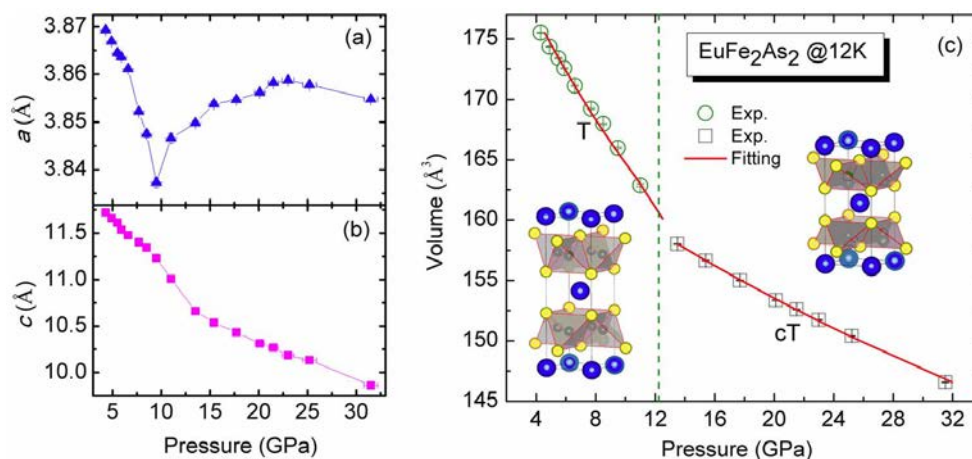


図 3.25 $EuFe_2As_2$ の格子定数の圧力変化 [56].

合が形成される [57]。これ以外にも他の FeAs 系で T→cT 転移現象は見られているが、122 タイプのものでしか見られていない。これは恐らく、他の鉄系超伝導体では、As/Se が c 軸方向に接近した形で存在していないからだと考えられる。T→cT 転移後に超伝導を引き起こす物質も存在する。 KFe_2As_2 はその一つであるが、SC-I も SC-II でも T_c が低い [58]。これらの FeAs 系との類推から、FeSe 系のでも T→cT 転移が起きていると考えられる。

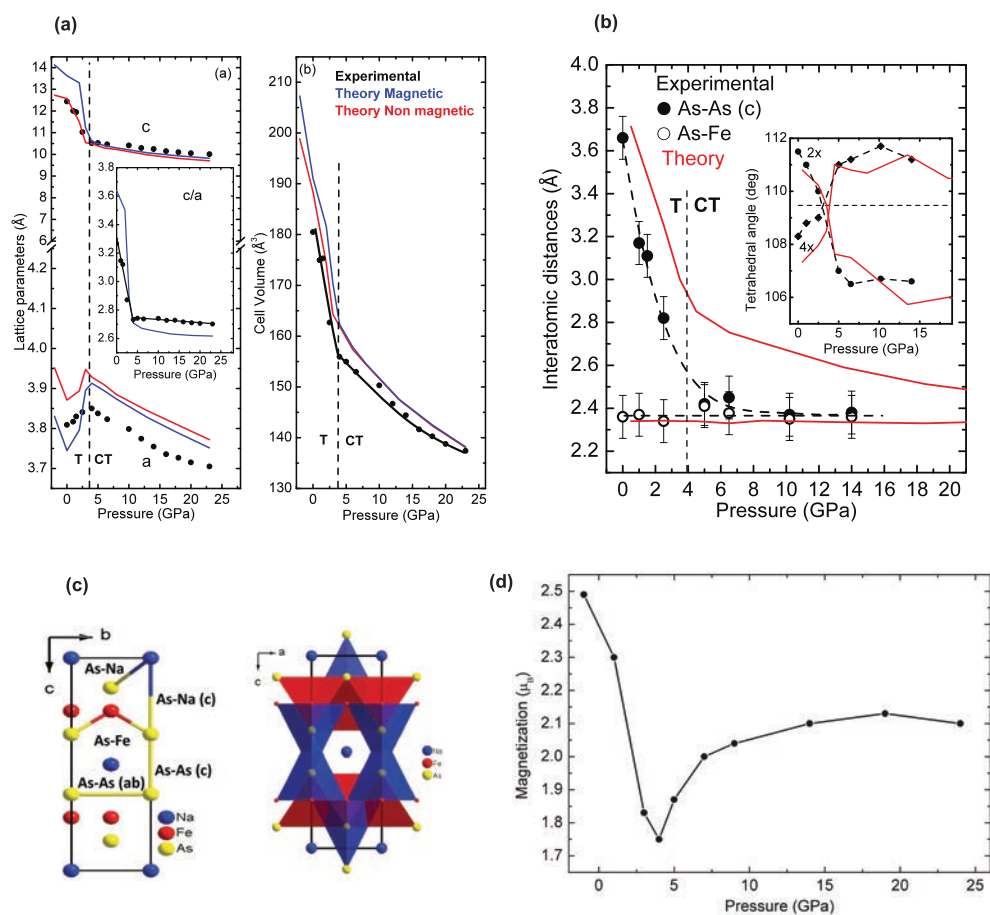


図 3.26 NaFe_2As_2 の T \rightarrow cT 転移 [57]. (a,b) a 軸, c 軸, 体積の格子定数. (b) As-As 結合距離と As-Fe 結合距離. (c) 結晶構造. (d) 密度汎関数理論計算によって求められた磁気モーメントの大きさ.

3.5.2 Fe $K\beta$ 発光分光

まず, 550 °C quenched, と slow-cooled, 参照試料 FeCrAs, FeSe の Fe $K\beta$ 発光分光スペクトルを図 3.27 に示す. FeCrAs は磁気モーメント $\mu = 0\mu_B$ を持ち, FeSe は $\mu = 2.0\mu_B$ を持つ. $K_xFe_{2-y}Se_2$ はおよそ $\mu = 3.3\mu_B$ を持つ. 磁気モーメントが高いほど, $K\beta'$ の強度が強い特徴と良く一致している.

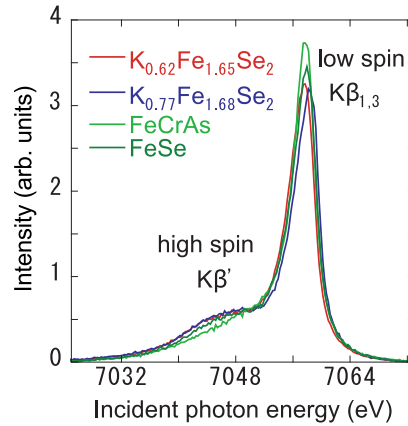


図 3.27 $K_{0.77}Fe_{1.68}Se_2$, $K_{0.62}Fe_{1.65}Se_2$ と参照試料 FeCrAs ($\mu = 0\mu_B$), FeSe ($\mu = 2.0\mu_B$) の Fe $K\beta$ 発光分光スペクトル.

図 3.28 に 550 °C quenched と slow-cooled の Fe $K\beta$ 発光分光スペクトルの圧力依存性のグラフを示す. 図 3.28(a)(c) に示すように両方の試料で加圧とともに磁気モーメントが下がっていく傾向が見られる. この傾向を定量的に評価するために, IAD 値を算出する. FeCrAs を参照スペクトルとして用い, 差分を取る (図 3.28(b)(d)). その後, この差分スペクトルの絶対値を積分すると IAD が算出される. この差分を取る際, FeCrAs と試料のスペクトルの重心を合わせてから差分を取るのが IAD の手法である. しかし, データのステップ間隔はその重心の細かな移動に耐えられるだけの細かさではないため, スペクトル自体を 4 次の cubic スプラインでフィットして, 1/1000 eV 間隔で出力し, これを元に重心を合わせて差分を取った.

550 °C quenched と slow-cooled の算出された IAD 値の圧力変化を図 3.29 に示す. IAD 値と磁気モーメントを対応づけるために, もう 1 つの参照試料 FeSe の IAD 値も同時に算出してプロットする. すると, FeSe が磁気モーメント $\mu = 2.0\mu_B$ を持つことが分かっているため, IAD の軸を磁気モーメントの軸に変換できる. 図 3.29 が示す通り, 550 °C quenched と slow-cooled の両方の試料で磁気モーメントは加圧により全体的に減少しているが, 12 GPa 付近で傾きが緩やかになっているように見える. Quenched の 1 GPa の値だけ大きくなってしまっているが, それ以外は両方の試料で磁気モーメントの変化に大きな違いは見られなかった. この傾きの変化は, 先程の cT 転移と関連付ける事ができる. 基本的に, 磁気的な性質は結晶構造によるので, 結晶構造が変化すれば, 磁気的な性質もここで変わるはずである. 加圧によって磁気モーメントの値が下がるのは自然な振る舞いである. 圧力を掛けると, 結晶場が強くなり, e_g と t_{2g} 軌道の差が大きくなる. そのため, エネルギー準位が上の t_{2g} 軌道に上向きで電子が入っているよりも e_g 軌道に下向きに入ったほうがエネルギー的に特をするため, 上向きスピンの多かった状態から下向きスピンの多い状態に変わる. そのため, 加圧によって局所磁気モー

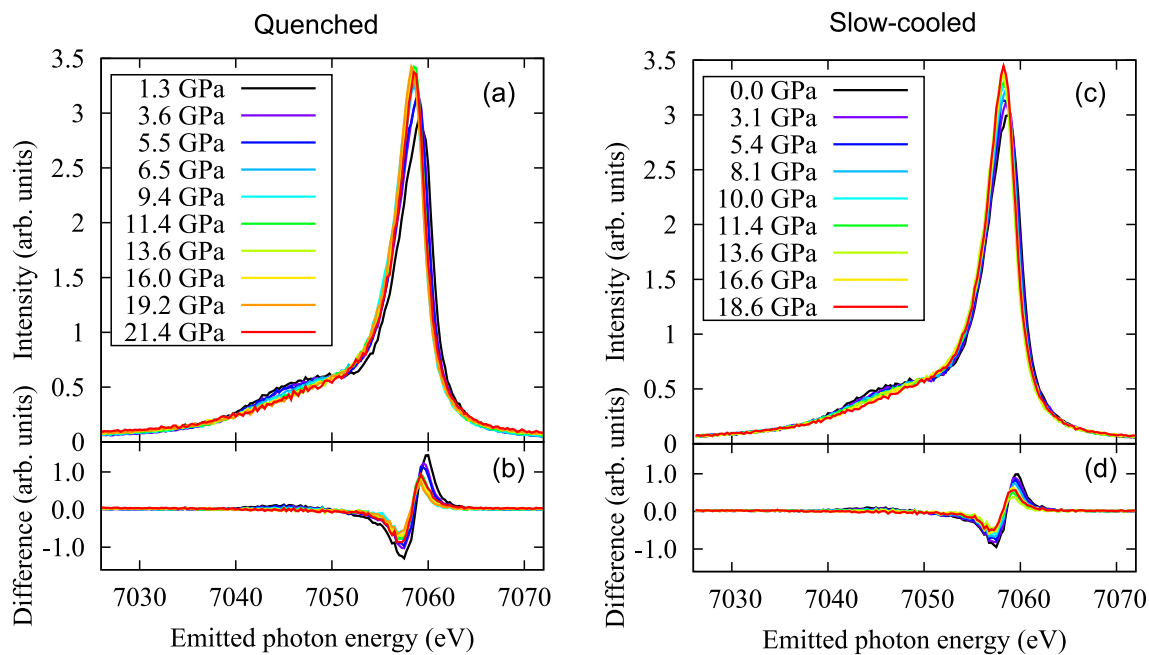


図 3.28 (a)Quenched と (b)Slow-cooled 試料の Fe $K\beta$ 発光分光スペクトルの圧力依存性

メントは下がっていく。あるいは、加圧によってバンドが広がり、局在性から遍歴性の状態に変わっていくため、局所磁気モーメントが下がる。また、SC-I 領域では磁気モーメント変化が大きい、SC-II 領域で変化が少なくなったのは、eT 転移によって、SC-II 領域では結晶構造が大きく変わらなくなった事と対応している考えられる。

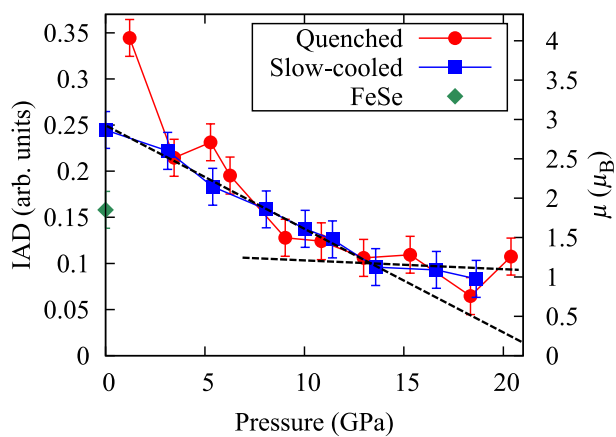


図 3.29 $K_{0.77}Fe_{1.68}Se_2$ と $K_{0.62}Fe_{1.65}Se_2$ の IAD 値/磁気モーメントの圧力変化. 磁気モーメントは加圧により全体的に減少しているが、13 GPa 付近で傾きが変化しているように見える。

3.5.3 Fe K 端 X 線吸収分光

図 3.31(a)(b) に 550 °C quenched と slow-cooled の PFY-XAS スペクトルを示す．両方の試料とも加圧と共に pre-edge peak の強度が増加し，吸収端位置が低エネルギー側にシフトしている．

これらの圧力変化を抽出するために，pre-edge peak 強度と吸収端位置それぞれの圧力変化を図 3.32 にまとめた．pre-edge peak 付近は arctan ライクなバックグラウンドとガウシアンでフィットする事で抽出した．

arctan ライクな関数は非対称的二重シグモイド関数

$$y = \frac{a}{1 + \exp\{-(x - x_0 + w_1/2)/w_2\}} \left[1 - \frac{1}{1 + \exp\{-(x - x_0 - w_1/2)/w_3\}} \right] \quad (3.1)$$

を少し改造した独自の関数（エッジ関数と呼ぶことにする）

$$y = \frac{a\{1 + b(x - x_0)\}}{1 + \exp\{-(x - x_0)/w\}} \quad (3.2)$$

を用いた．図 3.30 に示すように，この関数は x_0 で高さ a ，幅 w を持つエッジがあり，エッジジャンプ後 b の傾きを持つ直線になる．非対称的二重シグモイド関数において w_3 が十分大きくなると， $x > x_0$ 領域で直線的になるが，この時は角括弧内が単純化でき，エッジ関数のように近似できる．このエッジ関数は非対称的二重シグモイド関数に比べて無駄な変数を減らす事ができる点と w_2 の大きな数字を扱わなくても良いため計算処理がしやすい点で有利である．

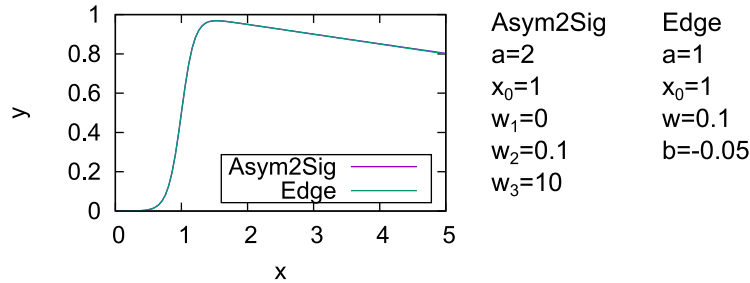


図 3.30 非対称的二重シグモイド関数（Asym2Sig）と独自のエッジ関数（Edge）．図中ではほぼ 2 関数は重なっている．

pre-edge peak 強度はそれぞれで増加傾向にある．これは，Fe-Se の混成が強くなり， $1s \rightarrow 3d$ 遷移が起こりやすくなった事に対応するのではないかと考えられる．また，Fe 価数に対応する吸収端位置は加圧によって減少傾向を示している．これは， c 軸が縮まることで，電子が K 層から FeSe 層へ移動し，結果的にフェルミ面を作っている Fe ヘドーピングが行われることで価数が減ったと考えられる．吸収端位置は試料ごとでずれているのは，ビームタイムがそれぞれで異なっていたため，エネルギー校正がずれた事に由来すると考えられる．

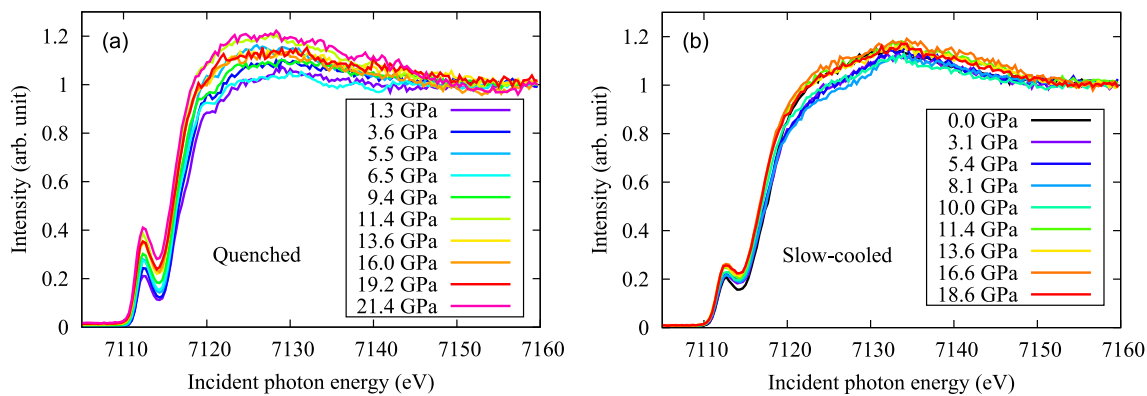


図 3.31 (a) Quenched と (b) Slow-cooled 試料の PFY-XAS スペクトルの圧力変化.

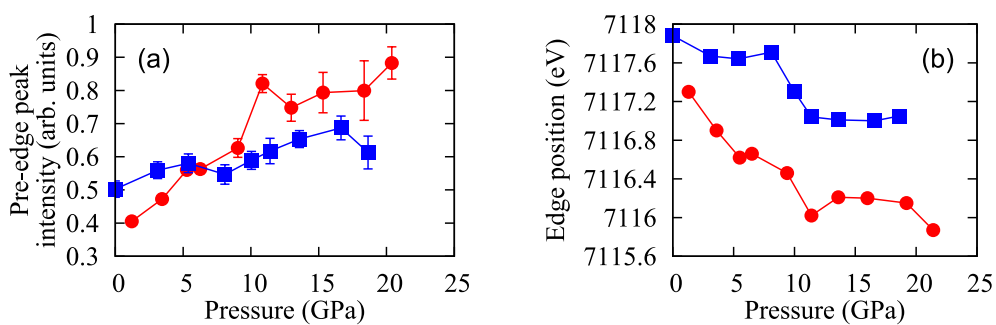


図 3.32 (a) PFY-XAS スペクトルのプレエッジピークの圧力変化. (b) PFY-XAS の吸収端位置の圧力変化.

3.5.4 メスバウアー分光

上の IAD 手法による局所磁気モーメントは算出したが、これは超伝導相も非超伝導相も区別すること無く平均して見てしまっているため、超伝導相と非超伝導相を区別してと磁性の関係を調べるために、磁性を調べる手法としてメスバウアー分光測定を行った。図 3.33 にピークの高さを規格化したメスバウアースペクトルの圧力依存性のグラフを示す。常圧では複数のピークがあったスペクトルが高压では段々とシングルピークになっていく様子が分かる。

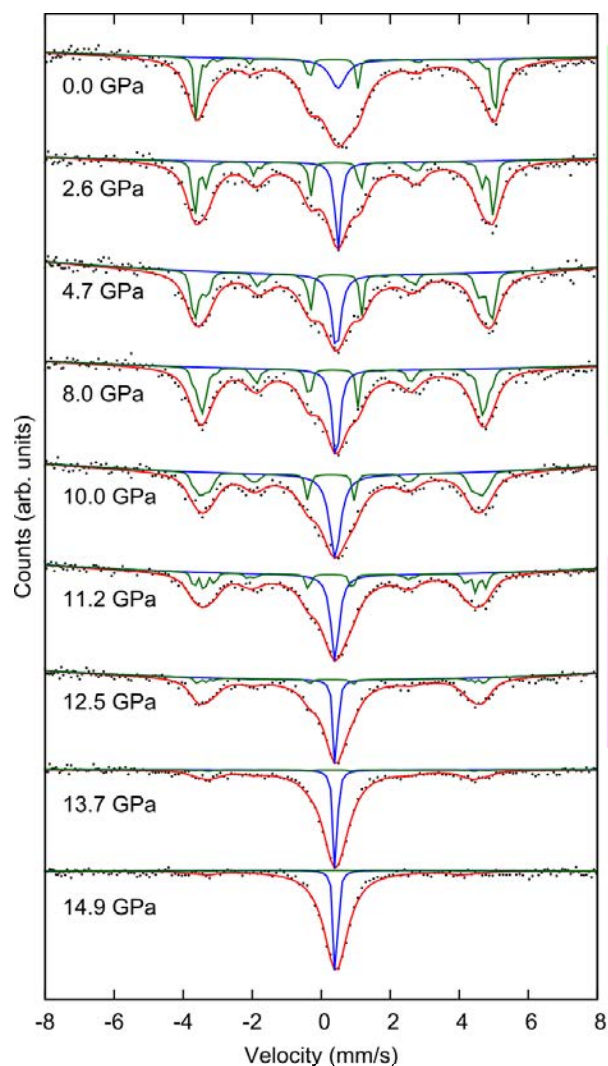


図 3.33 メスバウアースペクトルの圧力変化。中央にピーク高さとノーマライズしてある。加圧するたびに磁性成分がなくなっていく様子が分かる。

磁気的状態を調べるために、このメスバウアースペクトルを磁性成分と非磁性成分（常磁性成分）に分けてフィットした。この解析自体は京都大学の瀬戸誠教授にして頂いた。ここでの非磁性の意味はメスバウアー測定の時間分解能内 (10^{-9} sec) で原子核に磁場を感じていない成分という意味である。したがって、それよりも内部磁場の揺らぎが速い場合はたとえ局所磁気モーメントを持っていたとしても非磁性

成分に区分される。グラフに、非磁性成分のシングルピーク（青色のシングルピーク）と磁性成分のピーク（緑色）、そして、それを合計したスペクトル（赤色）も示す。この磁性成分に関しては、一つの内部磁場を仮定したものではなく、磁場分布が存在しているとして解析した。四極子分裂に関しては、今回の分解能では正確には算出できなかったため、非磁性シングルピークの幅の広がりの中に入れて

いる。図 3.34 と図 3.35 にメスバウアースペクトルのフィット結果を示す。図 3.34(a) は、磁性成分と非磁性成分のピーク強度の割合を表す。10 GPa 付近から磁性成分が減り、非磁性成分が増えてくる。一方、図 3.34(b) のアイソマーシフトは磁性成分、非磁性成分ともに SC-I 領域で減少し、SC-II 領域では変わらなくなっている。アイソマーシフトは価数と対応していると言えるため、これは、XRD や XAS の結果と一致して、SC-I 領域では加圧によって K 層から FeSe 層へ電子が移動する事で Fe 価数が減っていく事に対応し、一方、SC-II 領域では、*c* 軸方向に縮みにくく、アイソマーシフトが圧力によって変化しなくなったと考えられる。

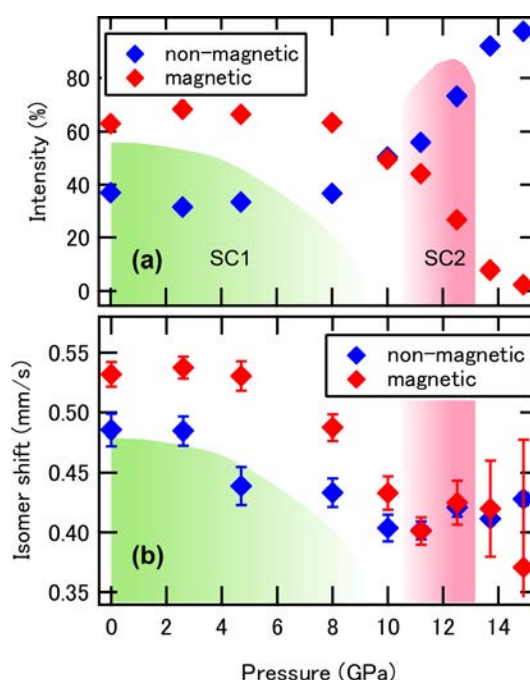


図 3.34 メスバウアースペクトルのフィット結果。(a) 磁性成分と非磁性成分の割合 (b) アイソマーシフト

さらに、図 3.35(a) に磁性成分の内部磁場分布解析結果を示す。常圧付近では、内部磁場は主に 26.5 T 付近と 25 T 付近の分布が存在する。これらが加圧によって、内部磁場が下がっていく様子わかる。SC-I では 2 つの分布とも加圧によって急減している。そして、SC-II 領域においては、加圧によって内部磁場が下がりにくくなっている事がわかる。これらの変化の仕方も XRD, XES, XAS の実験結果と非常に似通っている。図 3.35(b) は、この磁場分布の重心位置を磁場平均値として圧力ごとにプロットしたものである。SC-I 領域では磁場平均値が下がり、SC-II 領域ではあまり変わらない傾向を見せる。これは、模式的に表すと図 3.36 のようになると考えられる。IAD の圧力変化は傾きが緩やかになるだけだったが、XES の性質上、局所磁気モーメントを持つ Fe も、持たない Fe も同時に測定するため、これを平均して観測してしまう。一方、メスバウアー測定の場合は、磁性成分と非磁性成分を直接分けて

その磁性成分のみの内部磁場を観測しているため、違った情報が得られる。さらに、ここに磁性成分と非磁性成分の割合を合わせることで、図 3.36 のように、0 GPa では大きな局所磁気モーメントを持った磁性成分が、8 GPa で局所磁気モーメントが小さくなり、さらに 12 GPa で磁性成分が減って局所磁気モーメント自体はあまり変わらなくなったと考える事ができる。

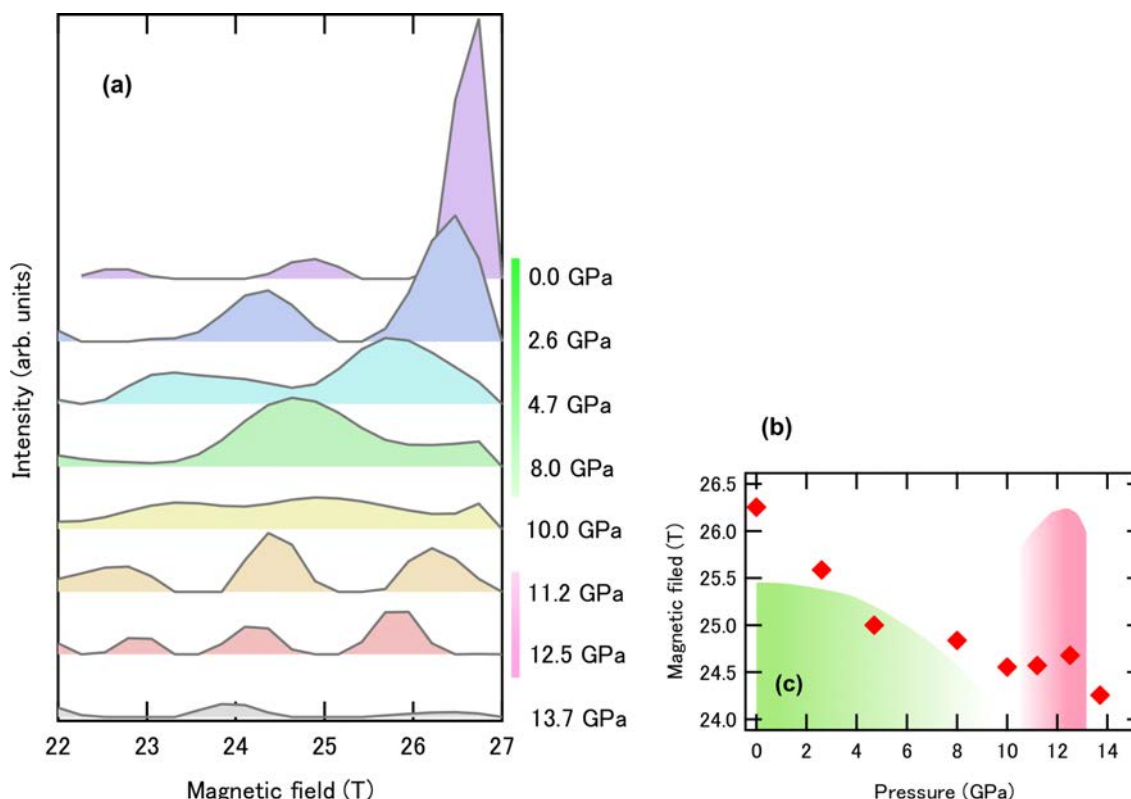


図 3.35 (a) 磁性成分の内部磁場分布と (b) その重心値 (磁場平均値)。

これらの磁性／非磁性成分と超伝導／非超伝導相の対応を考える。まず、122 相と 245 相への相分離自体はミクロンオーダーで起こっているため、高压を掛けてこれらの相が混ざり合って一つの相になることは無いと考えられる。したがって、122 相は高压でもそのまま、245 相は高压では空孔子オーダーだけが消失した状態で相分離していると考えられる。122 相の方が体積分率が少ないため、122 相が非磁性成分、245 相が磁性成分に対応すると考えられる。122 相の方が体積分率が少ないため、122 相が非磁性成分、245 相が磁性成分に対応すると考えられる。122 相が非磁性成分となるのは常磁性で熱揺らぎが強いからだと考えられる。実際、同様の系の $Rb_xFe_{2-y}Se_2$ では、室温高压で非磁性成分だったものが、そのまま低温にすると磁性成分が現れてくる [59]。一方、単相で超伝導を持つ FeSe の IAD 変化も $K_xFe_{2-y}Se_2$ と同じ振る舞いを示す。そのため、超伝導相も非超伝導相も局所磁気モーメントの圧力変化は同様の変化の仕方をするとも考えられる。

3.6 考察

以上の結果をまとめると、結晶構造に関しては、SC-I と SC-II の間で Fe 空孔子オーダーが消える構造転移が起きた事と、 c 軸方向の圧縮率が SC-I 側と SC-II 側で異なっている事が分かった。さらに、局所磁気モーメントや Fe の価数に関しても、SC-I 側と SC-II 側で振る舞いが異なる事が分かった。

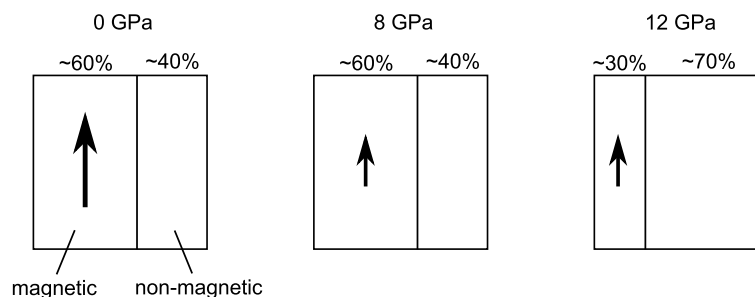


図 3.36 磁性成分と内部磁場の圧力変化

これらの結果から、結晶構造に関しては、SC-I と SC-II の間で異なる環境を引き起こしているのは確かである。SC-I では、K 層と FeSe 層は弱い力で結合しており、245 相においては Fe の空孔子がオーダーしている。一方、SC-II では、K 層と FeSe 層がさらに強い結合を示し、245 相の Fe 空孔子オーダーも消失する。電子状態や磁気状態に関しては、結晶構造の変化とちょうど対応しており、これらが結晶構造の変化に由来していることが分かる。

Fe の空孔子オーダーの消失に関しては、今までの実験から 245 相が非超伝導相、122 相が超伝導相とされているため、直接超伝導と関係しないと考えられる。むしろ超伝導と関係しそうなのは 122 相で変化が起きている圧縮率の変化である。122 の FeAs 系との類推で、この圧縮率の変化は、 $T \rightarrow cT$ 転移であり、それぞれ SC-I と SC-II に対応すると考えられる。類似物質の KFe_2As_2 で cT 転移を起こした後、超伝導が発現するという報告がなされている [58]。図 3.37 に KFe_2As_2 で報告されている超伝導相図と格子定数、バンド構造計算を示す。この系では cT 転移によってはっきりと 1 次転移が起こっており、それに伴って SC-II が現れている。バンド構造計算では 2 次元性だったフェルミ面が 3 次元性になっている。そして、この cT 転移が SC-II の 1 次転移的な発現に寄与していると考えられる。Fe の空孔子オーダーの消失は 2 次転移的な振る舞いを示していることから、 cT 転移が超伝導の起源として有力である。結晶構造に関して、 c 軸方向に縮みやすい T 相では、K 層と FeSe 層は弱いファンデルワールス力で結合していたが、高压の cT 相では、K を挟んだ 2 つの FeSe 層の Se-Se 結合が出来上がっていると予想できる。電子状態に関しては、SC-I で XAS の吸収端のシフトやメスbauer測定のアイソマーシフトから分かるように Fe の価数が圧力によって減少している。これは、T 相の c 軸に縮みやすい状況では K 層から FeSe 層へ電子が移動し、結果 Fe の価数を下げたと考えられる。一方、SC-II 相になると、 c 軸方向にも縮みにくい cT 相になるため、この変化がゆるやかになったと考えられる。磁気状態に関しても、構造転移と相関があるように変化している。IAD 解析とメスbauer解析から求めた磁性成分での局所磁気モーメントの値は SC-I では加圧によって減少するが、SC-II 領域で緩やかになる傾向を示した。普通、磁気状態は結晶構造によって大きく左右されるため、 $T \rightarrow cT$ 転移がこの原因と考えられる。このように、SC-I 側と SC-II 側で様々な電子状態・磁気状態の振る舞いが $T \rightarrow cT$ 転移と対応している。そのため、この系では $T \rightarrow cT$ 転移が超伝導において非常に重要な要因である事が分かった。

鉄系超伝導体の一般的な性質で 2 次元性が高いほど T_c が高いことも示されているが、ここで生じる SC-II は 3 次元性が強まっているにも関わらず、高い T_c が発現する。その理由は、 KFe_2As_2 との類推で、SC-II では全く異なるフェルミ面へと変化し、新たなネスティング条件が現れたからだと考えられる。その意味では SC-I の超伝導の起源と SC-II の超伝導の起源が異なっていると言える。これらの実

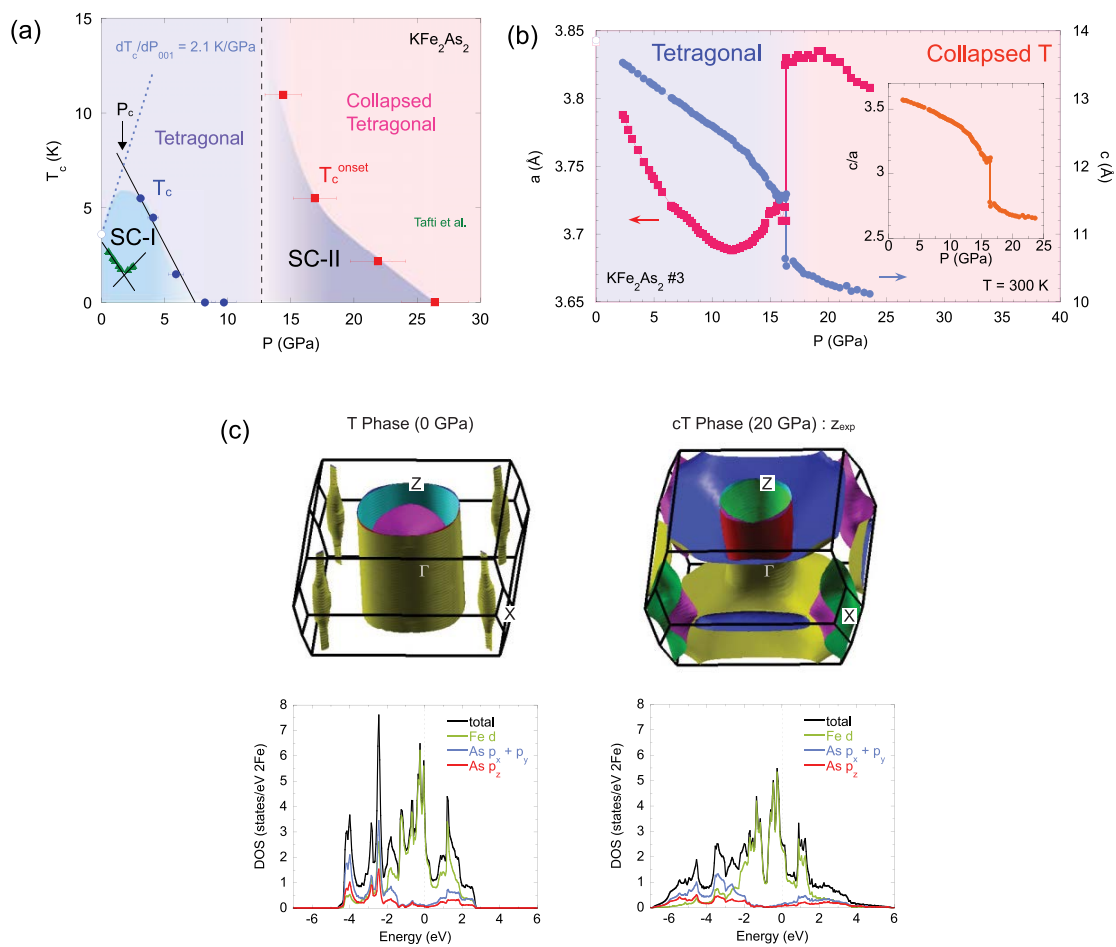


図 3.37 KFe_2As_2 の $T \rightarrow cT$ 転移 [58]. (a) p - T 相図. SC-II が出現する. (b) KFe_2As_2 の格子定数. シャープな cT 転移が起こっている. (c) T 相と cT 相のバンド構造計算. T 相が 2 次元的なフェルミ面だったのに対して, cT 相では 3 次元になる.

験から, いままで, $FeAs$ 系と $FeSe$ 系では別物として研究されている雰囲気があったが, KFe_2As_2 と同じ 122 の組成をもつ $K_xFe_{2-y}Se_2$ でも同様に cT 転移による超伝導発現の可能性がある事を示唆できた.

第 4 章

$(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ の低温高圧下物性研究

この章では、 $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ の性質、目的、試料準備、各測定の実験条件、および実験結果とその解析を述べる。

4.1 $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ の特徴

FeSe にアンモニアと Cs をコインターカレートした $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ は、2013 年あたりから作られ始めた鉄系超伝導体である [60]。図 4.1 に示すように、 $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ もまた、 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ で現れていたような SC-II が現れるため、ここで研究対象とした。

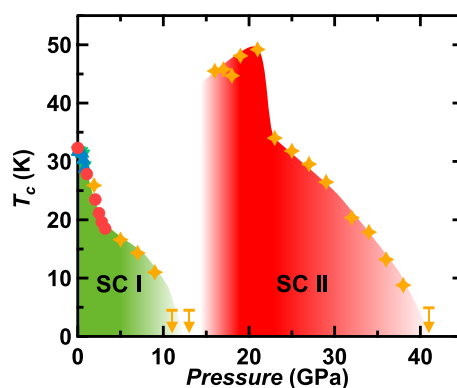


図 4.1 $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ の p - T 相図。SC-I 相と SC-II 相が見られる。

$(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ は $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ と違ってどのような特徴を持つのかを以下に示していく。 $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ は試料の合成方法が $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ と大きく異なるため、不純物成分がそれぞれで異なる ($(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ の詳細な合成方法は次の節を参照)。 $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ は低温の液体アンモニアの中で $\beta\text{-FeSe}$ 粉末と Cs を混ぜて反応させる。そのため、 FeSe 面の構造を保ったまま層間に Cs と NH_3 をインターカレートできる。合成方法からも分かるとおり、試料に含まれる不純物は $\beta\text{-FeSe}$ と $\beta\text{-FeSe}$ 粉末の段階で含まれていた $\alpha\text{-FeSe}$ である。

$\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ では、122 相と 245 相の構造が非常に似通った 2 相が混在していたため、122 相のみの物性が測定しづらいという特徴があった。それに対して、全く異なる構造の不純物成分を含む $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ では、ある程度不純物と分離した測定が可能となる。例えば、X 線回折では、

$(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ のピーク位置と FeSe のピーク位置が全く違うため、分離することが可能である。X線発光分光や吸収分光では、やはりまだ分離することは難しいが、不純物 FeSe のみの実験データと比較することによって分離して考えることができる。ただ、一方で、粉末である事への弊害もあり、例えば、ARPES の測定は粉末ではできないため、フェルミ面がどのような構造になっているかは実験的に分らない。

この試料では FeSe 層間に Cs とアンモニアが入るため、結晶中のどのサイトにアンモニアが入っているのかという疑問が試料が合成された当初に考えられた。アンモニアは軽元素で構成されるため、X線回折で調べるのにも少し苦勞するが、2016 年になって詳細な XRD 実験とリートベルト解析で調べられた [61]。この実験でも、アンモニアの N の位置だけは特定されたが、 H の位置まではしっかりと分かっていない。結晶構造を次の図 4.2 に示す。 N の位置は Cs 層中の中央に位置している。それ以外の詳しい $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ の物性の報告はまだそれほど多くはない。

さらに、 $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ 試料のシーリング分率（超伝導体積分率と対応）が約 30% と大きく [60, 61], $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ の約 10% よりも超伝導の物性測定に適していると言える。

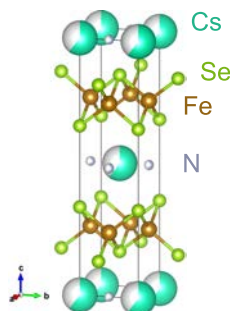


図 4.2 $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ の結晶構造

4.2 目的

前章では、 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ で cT 転移の可能性や局所磁気モーメントの増加などを見出したが、122 相と 245 相の混在や低温で直接超伝導状態での実験を行っていなかった分、明確な議論ができなかった。この章では、その問題を解決するべく、超伝導相と不純物相が区別しやすい $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ 試料にターゲットを変えて、さらに超伝導転移温度以下の低温で実験する事を試みた。また、室温での格子定数の圧力変化は極めて単調に下がるだけで、相図に 1 次転移的に現れる SC-II の起源が不明瞭である。もし、低温で cT 転移を見つける事が出来れば、これが SC-II 発現の原因とみなせることを期待して実験を行った。

4.3 試料

$(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ 試料は岡山大学久保園研究室の Lu Zheng 氏、Xiao Miao 氏、久保園芳博教授に作成して頂いた。 $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ は、図 4.3 に示すような液体アンモニア法を用いて合成された [60]。まずガラスチューブに $\text{FeSe} : \text{Cs} = 1 : 0.4$ の割合で粉末の $\beta\text{-FeSe}$ と Cs を入れ、液体窒素で冷却しつつ、アンモニアを液体で 2 ml ほど入れる。その後、約 220 K で保持したまま 6–12 日間混ぜる。そう

することで β -FeSe の層間にアンモニアと Cs がコインターカレートされ、 $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ が合成される．図 4.3(c) のように、 β -FeSe 粉末と Cs を入れたあと、アンモニアを入れると図 4.3(d) のように青みがかかる．これは Cs がアンモニアに溶ける事でアンモニア分子に電子を渡し、アンモニア分子の電子軌道の遷移幅が変わるためである．反応が進むとアンモニアに溶けていた Cs が全て FeSe の層間に入ることでアンモニアに電子を供給できなくなるため、図 4.3(e) のように透明になる．これが反応の目安となる． $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ の試料自体は図 4.3(f) に示すように、FeSe と同様に黒い粉末である．作成方法からも分かる通り、この試料では、光電子分光測定ができるほどの大きな単結晶はできない．

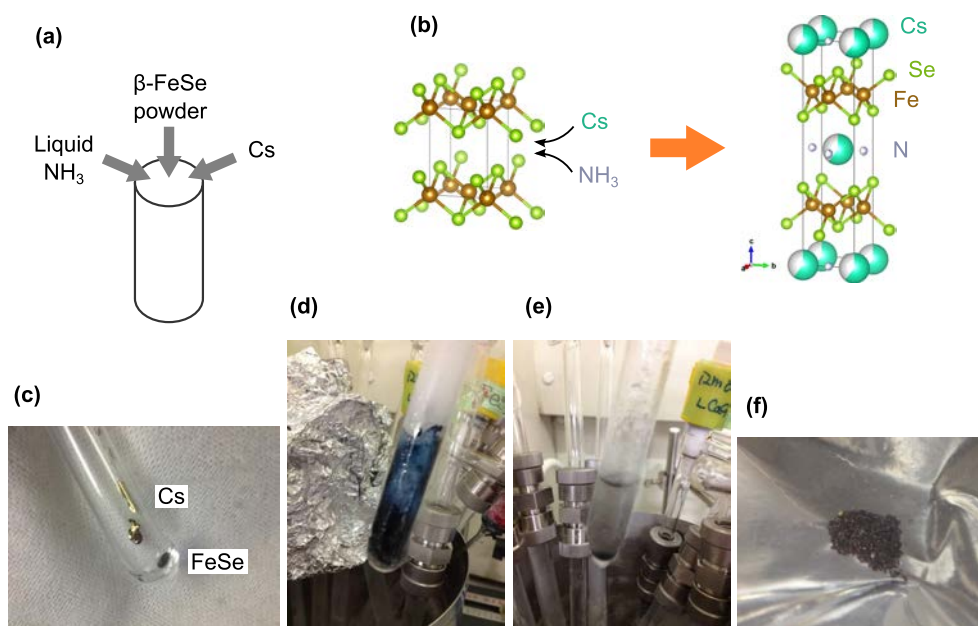


図 4.3 試料作成の様子．(a) 概要図．(b) β -FeSe の層間に Cs と NH_3 が入る．(c) ガラスチューブに FeSe 粉末と Cs を入れた様子．(d) その後、液体アンモニアを入れた様子．アンモニアと Cs は反応して青色になる．(e) 6–12 日間の反応後の様子．全ての Cs が FeSe と反応し透明になる．(f) $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ の試料の様子．

4.4 実験条件

4.4.1 高圧下粉末 X 線回折測定

光学系

低温 (8 K) と室温の高圧下粉末 X 線回折測定は、それぞれ SPring-8 の BL10XU と BL12B2 で行った．BL10XU はアンジュレーターのビームラインで、図 4.4 のような光学系を使用する．このビームラインでは、 $\Delta E/E \sim 10^{-4}$ のエネルギー分解能で 14–61 keV のエネルギー範囲をカバーできる．今回は約 30 keV のエネルギーを用いた．アンジュレーターから放出された X 線を二結晶分光器 (Double Crystal Monochromator; DCM) を用いて単色化し、X 線集光用屈折レンズ (CRL) を用いてサンプル位置でコリメートしておおよそ $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ のビームサイズにしている．サンプル位置には DAC を設置し、Diamond-in-Diamond-out の Debye-Scherrer 光学系を用いた．メンブレン DAC を用いているため、冷凍機に設置し、冷却した状態であっても加圧する事が可能である．DAC 内部の圧力をモニ

ターするためのルビー蛍光測定時には、DAC を冷凍機ごと動かして、ラマン分光装置と接続できるようになっている。また、BL12B2 での室温の XRD 測定では、前章とほぼ同じで、約 18 KeV の X 線を用いて行った。

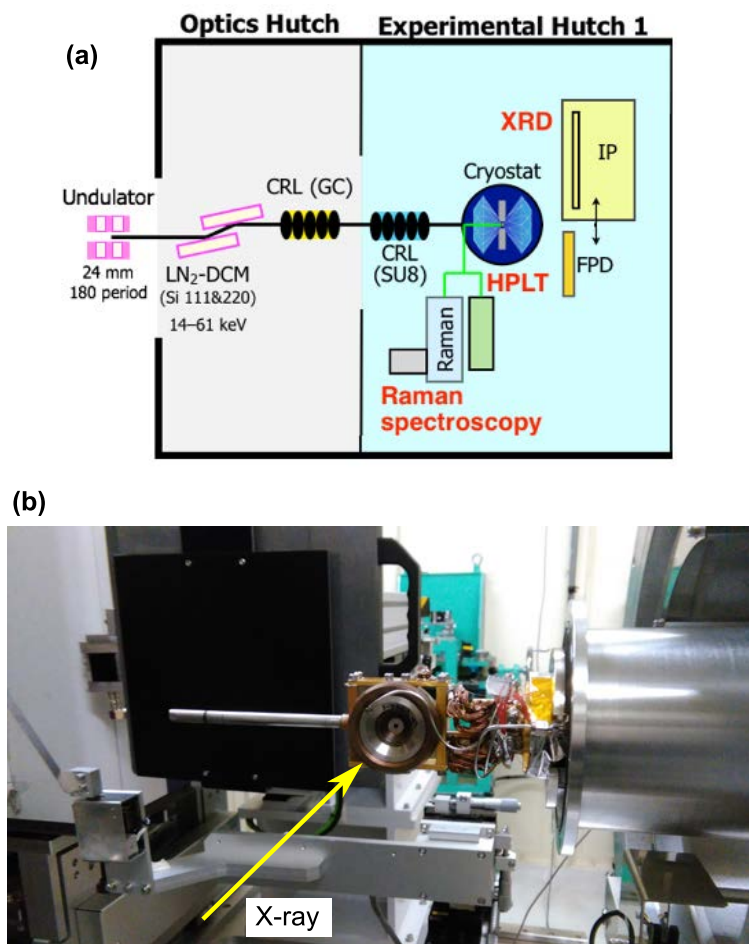


図 4.4 BL10XU の (a) 概要図と (b) 試料部分の写真。アンジュレーターから放出された放射光を DCM とミラーで単色化し、CRL で $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ のサイズにしたビームを DAC 内の粉末試料に照射する。そこから得られる粉末試料からの回折パターンを CCD カメラで読み込む。DAC はガスマンブレンで外部操作できるようになっており、冷凍機が稼働している状態であっても加圧が可能である。さらに、DAC が設置されている冷凍機ごと動かす事で、ルビー蛍光を測定するラマン分光装置とも接続できる。

サンプリング

粉末試料の DAC へのサンプリングでは、 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ 同様、試料の空気反応性が高いため、全ての作業をグローブボックス内で行った。試料は乳鉢で粒径がおおよそ $5 \mu\text{m}$ となるように細かく砕いた。圧力媒体としては Daphne7373 オイルを用いた。Daphne オイルはこの試料の高圧下での電気抵抗測定に用いられており、Daphne オイルと試料が反応して超伝導が壊れる事がないのは確認されている。試料を顕微鏡で見ながら、ピンダイスの針などを用いてメンブレン DAC にローディングした。DAC は $350 \mu\text{m}$ キュレットのアンビルを用い、ガスケットはホールサイズが $125 \mu\text{m}$ 、キュレット面に当たる

厚さが $47\mu\text{m}$ のレニウム製の物を用いた。DAC には試料と共にルビーボールを導入し、圧力測定モニターとした。

粉末 X 線回折測定

BL10XU ビームラインで、試料を入れた DAC を設置した後、CCD の前に検出器を設置して DAC を動かして透過光が強い部分に固定し、サンプルチャンバーの中央に X 線が照射されるように設置した。

正確な格子定数を算出するために、正確な入射 X 線のエネルギーと CCD-試料間の距離を求めるために、標準試料の CeO_2 を用いてキャリブレーションを行った。DAC に NIST 製の標準試料 CeO_2 を入れてビームラインにセットし、CCD の位置を変えた 2 ヶ所で XRD パターンを測定した。図 4.5 のように、CCD の位置はモーター制御で正確な距離を動かす事ができるため、1 枚目の XRD パターンと 2 枚目の XRD パターンで距離がいくら離れていたかさえ分かれば、正確な CCD-試料間の距離と X 線の波長が算出できる。

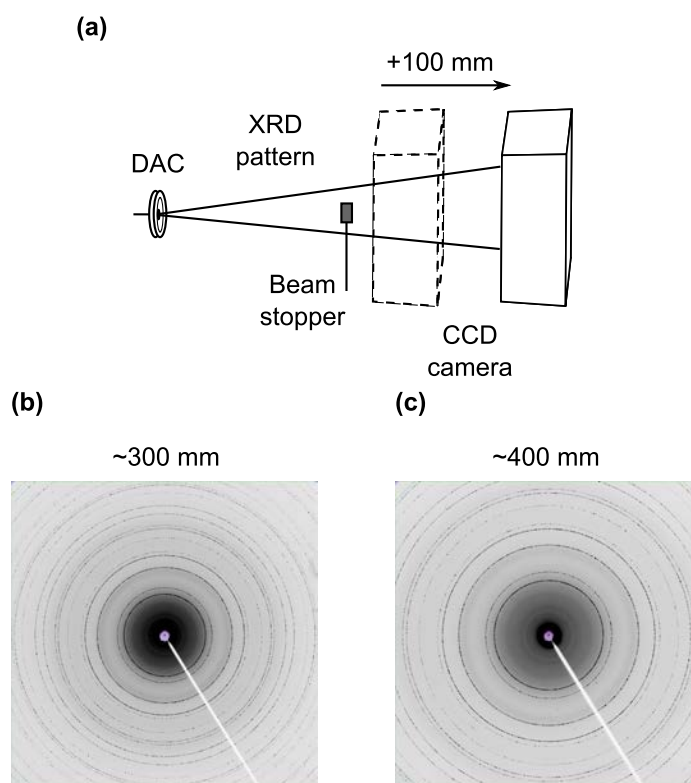


図 4.5 (a) CeO_2 を用いた CCD-試料間の距離と X 線の波長の補正方法。 (b) CCD-試料間がおおよそ 300 mm のときの XRD パターン。 (c) (b) よりも +100 mm ずらしたパターン。

4.4.2 高圧下 X 線発光分光・吸収分光測定

サンプリング

試料は反応性が高いため、全ての作業をグローブボックス内で行った。試料はすでに粉末なため、 $50\mu\text{m}$ くらいの物を選び、顕微鏡で見ながら針などを用いて DAC に導入した。DAC は $300\mu\text{m}$ キュ

レットのアンビルを用い、ガスケットはホールサイズが $100\ \mu\text{m}$ の Be 製の物を用い、これにはガスケットカバーを取り付けた。DAC には試料と共に圧力媒体の Daphne7373 オイルとルビーボールを導入した。

測定

高压下 X 線発光分光測定は、同じビームラインで行ったため、光学系や加圧方法は前章とほぼ同じである。ここでの実験は低温で行ったため、ダイヤモンドアンビルセルを設置しているクライオスタットを使用する程度の違いである。クライオスタットを使用する際は、DAC の部分を真空引きするために、カプトン膜の貼り付けてある窓をつける。温度は DAC 側面に熱電対を付けてモニターしている。ビームラインの冷却限界の $20\ \text{K}$ で実験を行った。

4.5 実験結果

4.5.1 粉末 X 線回折

図 4.6 に、 $0.7\ \text{GPa}$, $8\ \text{K}$ の XRD パターンを示す。XRD パターンには、図 4.6(a-c) のような $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$, $\beta\text{-FeSe}$, $\alpha\text{-FeSe}$ が含まれる。不純物がどの程度含まれているか見積もるため、多相リートベルト解析を RIETAN-FP を用いて行った [62]。その結果が図 4.6(d) である。図の上部分の赤点の実験値で、緑線がフィットした結果である。図の中央の青線は実験値とフィットしたパターンとの残差であり、図の下側には 3 成分それぞれのパターンに分解したものである。リートベルト解析の結果、 $R_{wp} = 1.283$, $R_e = 0.654$, $S = 1.9623$ の精度でフィットされた。 $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$, $\beta\text{-FeSe}$, $\alpha\text{-FeSe}$ それぞれの成分のモル比は 52%, 39%, 9% であることが分かった。また、アニオン高さは $1.496\ \text{\AA}$, FeSe_4 四面体の角度 $\alpha = 103.84\ \text{deg}$, $\beta = 112.36\ \text{deg}$ となっており、ある程度経験則に当てはまる。不純物の $\beta\text{-FeSe}$, $\alpha\text{-FeSe}$ のピークは $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ のピークと違う位置に出現するため、簡単に分離できる。

図 4.7 に $8\ \text{K}$ と室温の XRD パターンを示す。それぞれのデータは使用したビームラインも X 線のエネルギーも異なるため、横軸を散乱ベクトルの絶対値 Q で表現した。 $8\ \text{K}$ の XRD パターンには途中から Re ガスケットの散乱が混入してしまっているが、どちらの XRD パターンも加圧によってピークが単調に変化しており、(ブロードにはなっていくが) 新たなピークなども現れておらず、対称性が変化する構造変化は起こっていないと考えられる。

この XRD パターンから格子定数の変化を抽出するために、幾つかの $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ 相由来のピークを用いて計算を行った。高压ではリートベルト解析は、ブロードニングのため適さなかった。図 4.8 に格子定数の圧力変化を示す。 $300\ \text{K}$ では見られないが $8\ \text{K}$ では、 $12\ \text{GPa}$ 付近で誤差の範囲を超える c 軸のドロップが見られ、 $\text{T} \rightarrow \text{cT}$ 転移を強く示唆する。そして、 c/a の傾きの変化が顕著に現れており、 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ と同様に、SC-I よりも SC-II 相の方が c 軸に縮みにくくなっている事が分かる。

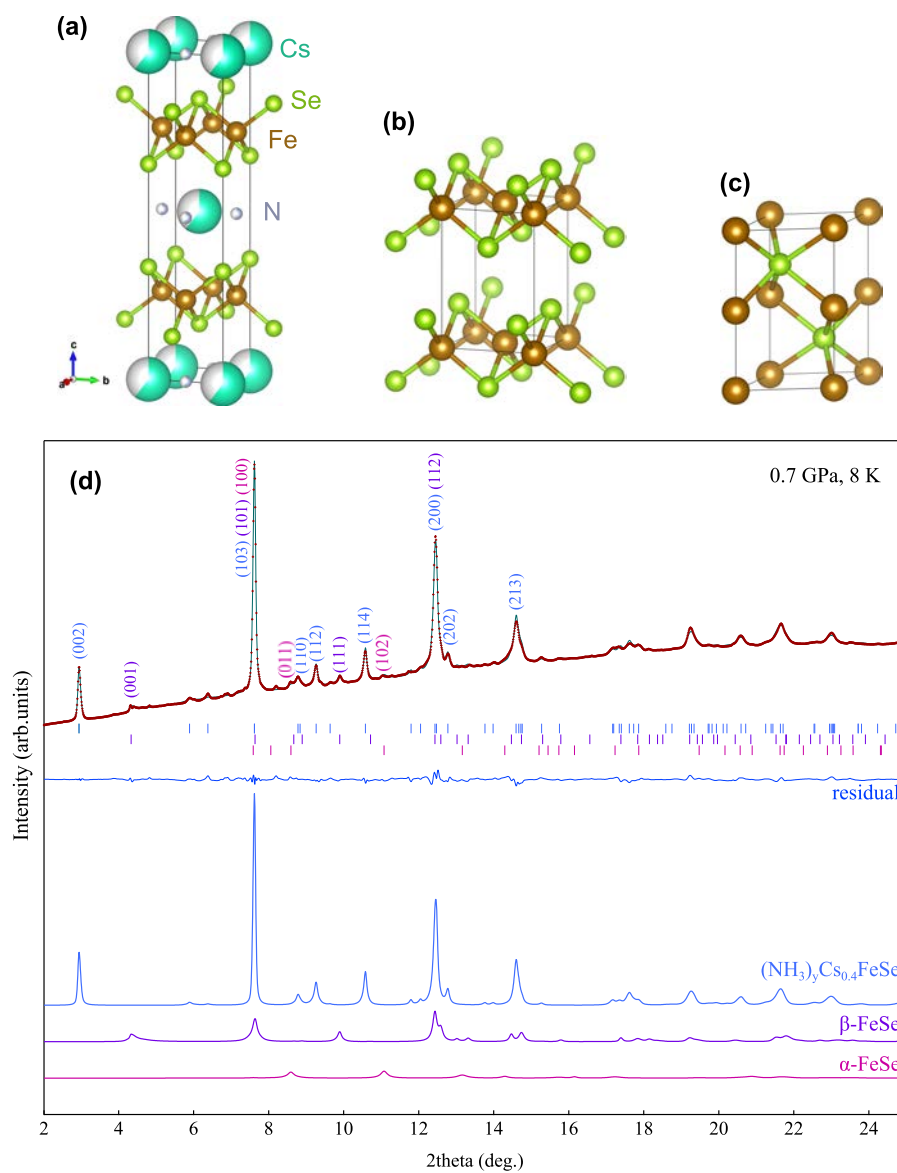


図 4.6 (a-c) (a) $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$, (b) $\beta\text{-FeSe}$, (c) $\alpha\text{-FeSe}$ の結晶構造. (d) 0.7 GPa, 8 K のときの XRD パターンとリートベルト解析の結果. 赤の点が実験結果, 緑線がフィッティング結果, 青線が残差を表す. リートベルト解析は (a-c) の 3 つの成分を仮定して行った. 青, 紫, マゼンタのティックと分解したパターンはそれぞれ, $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$, $\beta\text{-FeSe}$, $\alpha\text{-FeSe}$ の成分を表す.

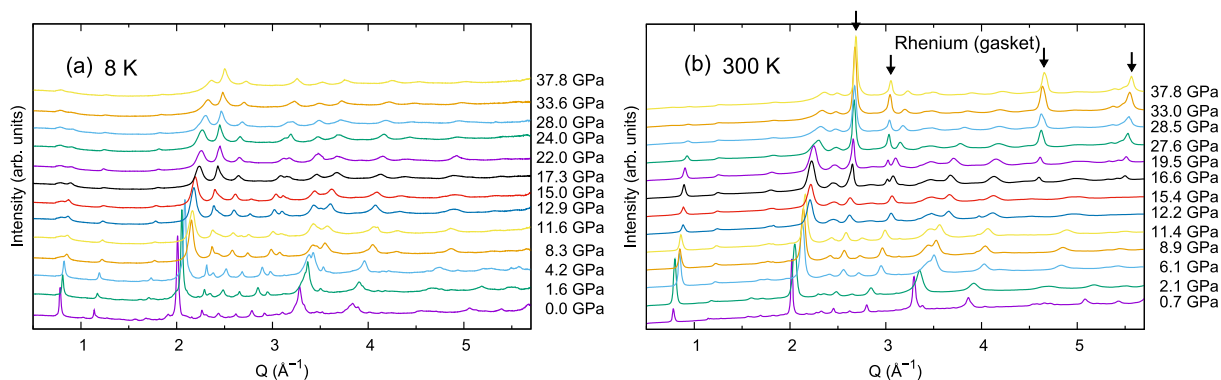


図 4.7 (a) 8 K と (b) 室温での $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ の XRD パターン. 8 K の XRD パターンには途中から Re ガスケットの散乱が混入してしまっているが、それ以外のピークは単調に圧力変化している.

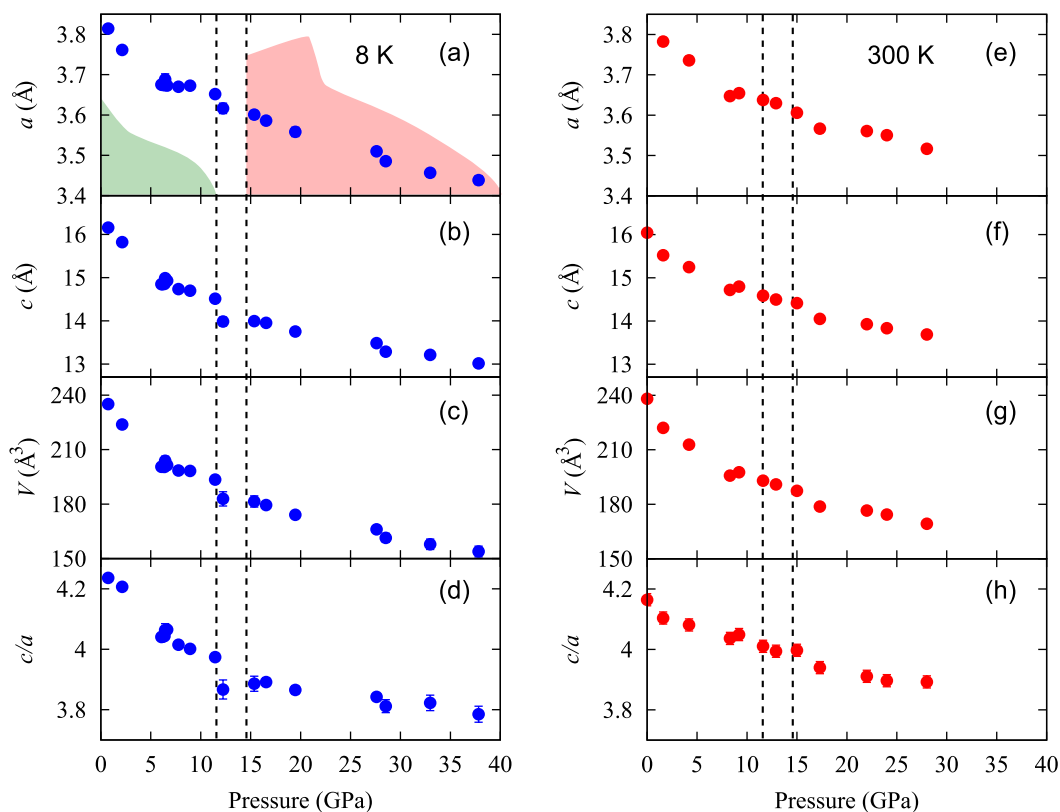


図 4.8 (a) 8 K と (b) 室温での $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ の格子定数の圧力変化. 比較しやすいようにダブルドームの超伝導相図を共に描く.

4.5.2 Fe $K\beta$ 発光分光

図 4.9(a) に 20 K での Fe $K\beta$ スペクトルを示す. 前章と同様に, 図 4.9(b) のように FeCrAs との差分を取り, その絶対値の積分を算出したのが図 4.9(c) となる. この IAD 値は SC-I では加圧によって急減しているが, SC-II では加圧によって増加傾向を示している. ここで, FeSe 不純物の影響を考える.

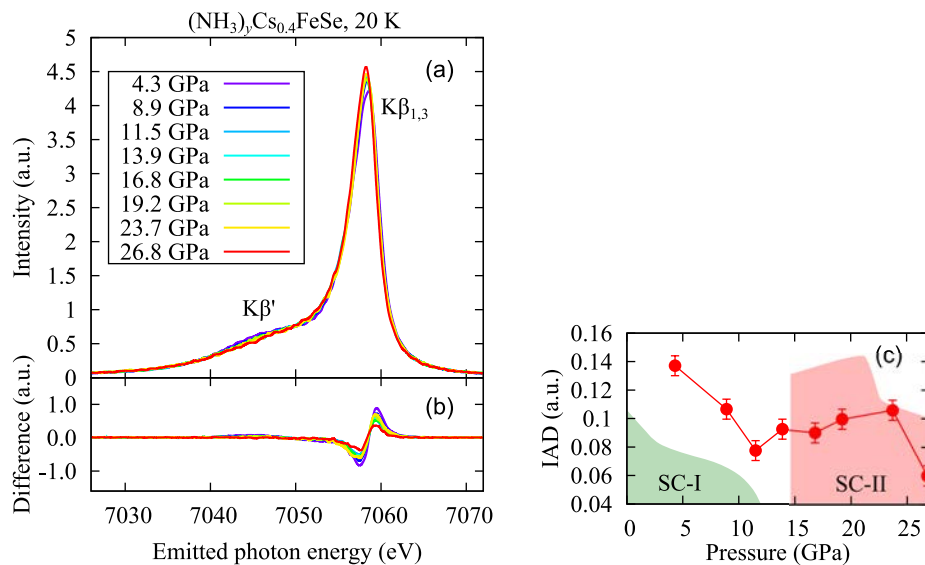


図 4.9 (a) 20 K での $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ の $K\beta$ スペクトルと (b) FeCrAs との差分スペクトル. (c) IAD 値

FeSe だけの XES のデータは, 室温では Chen らによって測定がなされている [63]. それによると, 図 4.10(a) のように 60 GPa までの圧力で FeSe の IAD 変化は減少を続ける. さらに, 8 GPa までであれば, 図 4.10(b) のように, FeSe が β -FeSe から α -FeSe に変化し始める圧力をまたいでも XES に強い温度依存性は見られないことから [64], 我々の測定範囲でも FeSe の IAD が増加する事は考えにくい. したがって, 図 4.9 での IAD の増加は, $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ 相からによるものと言える.

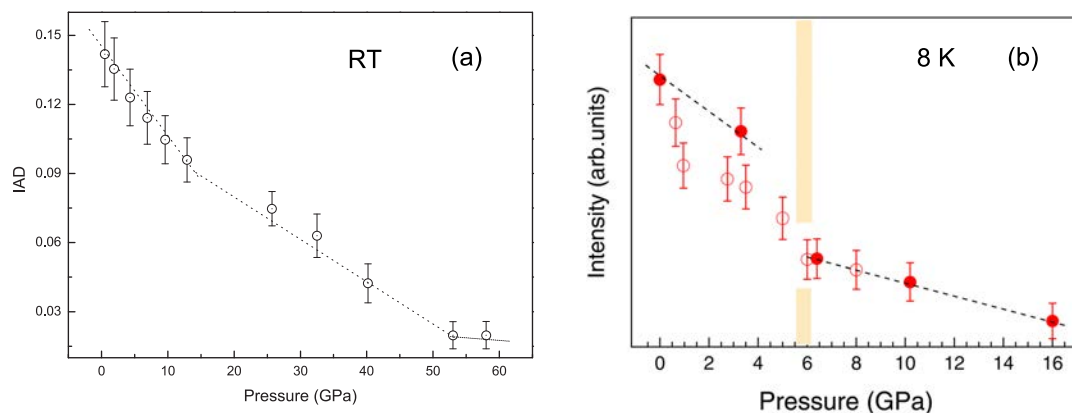


図 4.10 (a) 室温での FeSe の IAD の圧力変化 [63]. (b) 8 K での FeSe の $K\beta'$ 強度 (IAD と相關) の圧力変化 [64]. 6 GPa 程度の圧力で β -FeSe から α -FeSe に変化し始める.

これらの結果から、 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ のデータで示唆した局所磁気モーメントの増加がより顕著に現れており、電子相関 U が SC-II で大きくなっている事を超伝導状態でのデータから示唆できた。

4.5.3 Fe K 端 X 線吸収分光

図 4.11(a) に 20 K での Fe K 端の PFY-XAS スペクトルを示す。これは、 $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ と似たような変化を示している。XAS の不純物の影響は前節でも述べたように、わずかだと考えられる。さらに言うと、 $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ の場合、加圧によって Cs 層と FeSe 層で電子の移動が起こりやすい状況になっており、XAS スペクトルへの影響も出て来るが、 $\beta\text{-FeSe}$ や $\alpha\text{-FeSe}$ では、Fe も Se も 2 価からあまり変わりにくいと考えられる。

XAS スペクトルの変化を抽出するため、フィッティングを行う。吸収端の位置はエッジジャンプの半分の高さの位置を 4 次の cubic スプライン関数でフィットして求めた。さらにプレエッジピークは、図 4.11(b) のように前章で用いたエッジ関数と 2 つのガウシアン A1, A2 を用いてフィットを行った。このように 2 つのガウシアンでフィットしたのは A2 のピーク成分だけが成長しているためであり、この $1s \rightarrow 3d$ 遷移に対応するプレエッジピークでは、 e_g と t_{2g} に大まかに分解できるかもしれないと考えたからである。それらのフィッティングの結果を図 4.11(c-e) に示す。価数と対応する吸収端位置は SC-I で下がり、SC-II に入る所で一旦上昇している。さらに、全体のプレエッジピーク強度は加圧と共に上がっていき、混成が強くなっていると思われるが、A1 と A2 の比率が変化しており、A2 が増えて A1 が減っている。この A1 と A2 の比は SC-I と SC-II の間で大きく変わっている。これは、 t_{2g} の非占有率が増えた事を意味する。これら全体の傾向として、ちょうど SC-II の出現と対応して電子状態がここで 1 次転移的に変化しており、 cT 転移に由来するものだと考えられる。

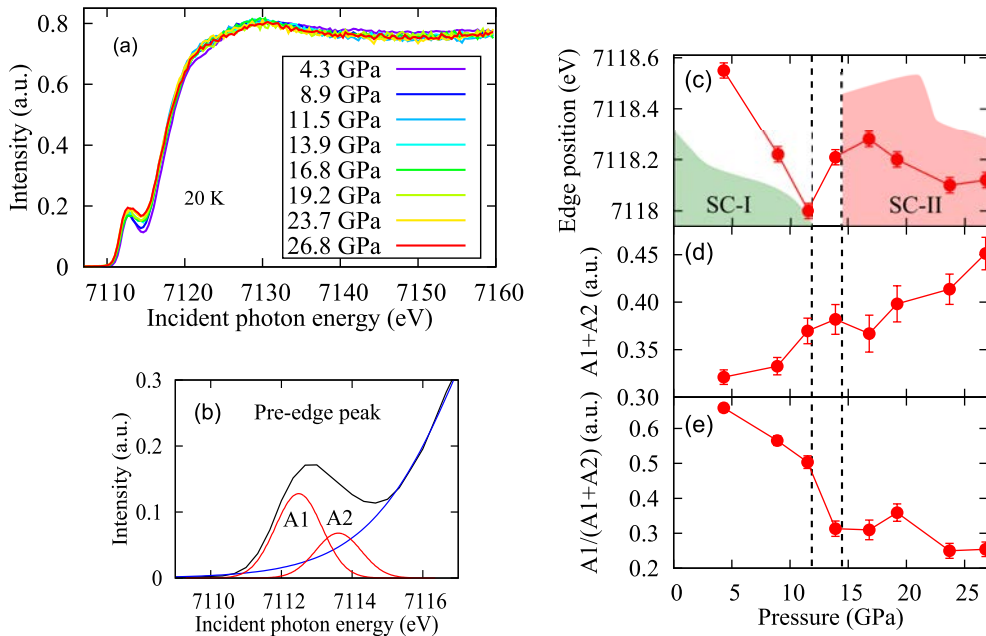


図 4.11 (a) 20 K での $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ の K 端吸収スペクトル。(b) 吸収スペクトルのフィット例。(c) 吸収端の位置。(d) プレエッジピークの面積強度 $A1 + A2$ (e) プレエッジピークにおける A1 強度の割合 $A1/(A1 + A2)$ 。

4.5.4 スピン感受率の理論計算

磁気揺らぎが発達するかどうかを調べるために、実際の実験データを用いて、スピン感受率 χ^s を計算した。理論計算自体は岡山大学の大成誠一郎教授にして頂いた。

まず、WIEN2k で行ったバンド計算の結果を図 4.12 に示す。簡単のために、 NH_3 を考慮せず、 $\text{Cs}_{0.5}\text{FeSe}$ モデルを考え、実験から得られた 8 K での格子定数を用いてバンド計算を行った。ここでは、Fe 3d の 10 軌道の強束縛モデルを用いた。さらに、XAS の結果からも Fe の価数が大きく変化しているため、 $\text{Cs}_{0.5}\text{FeSe}$ からのリジッドバンドシフトを用いて、 Cs_xFeSe の Cs の量をコントロールすることで、その様子を再現した。常圧付近では Γ 点付近に小さなホール面が存在し、 M 点付近に大きな電子面が存在するが、高压では段々とホール面が沈み込んでいく様子が分かる。

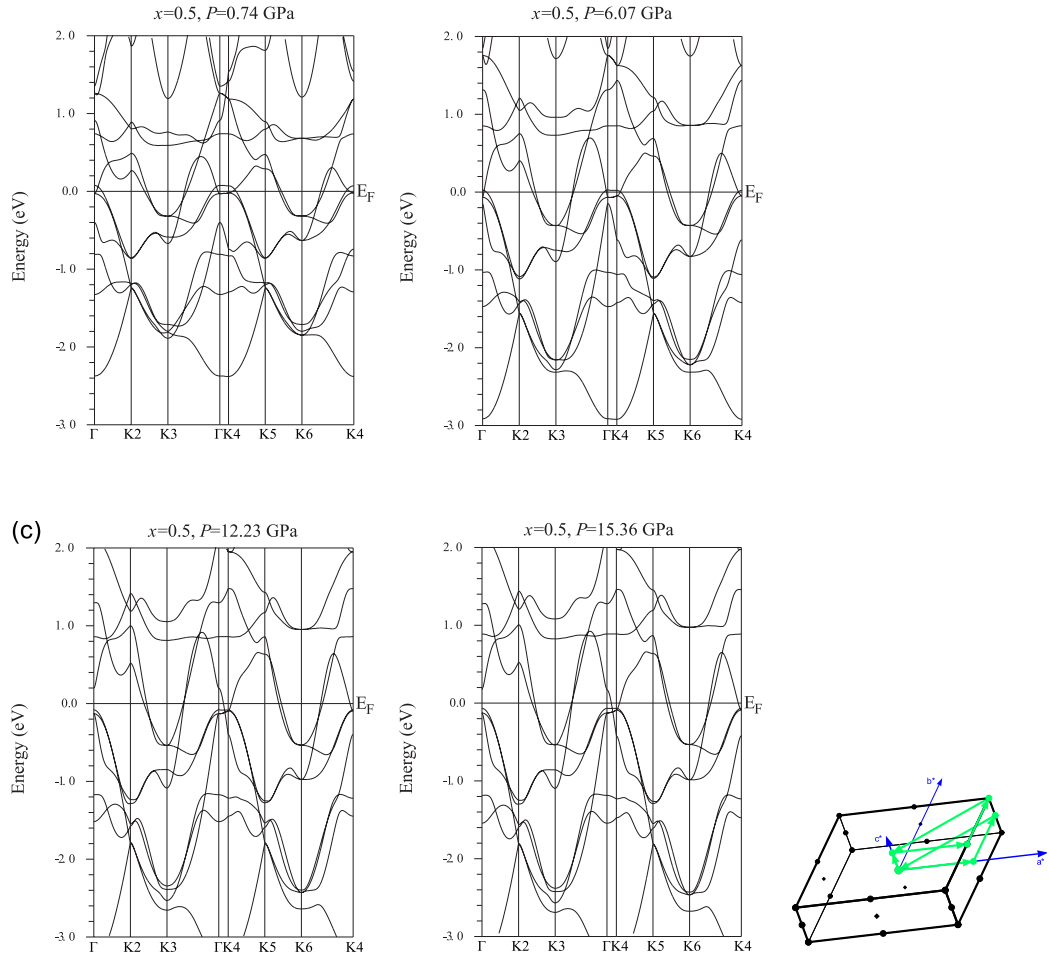


図 4.12 (a-d) 各圧力の格子定数を用いて計算したバンド構造 (e) 逆格子空間での経路

次に、スピン感受率（遍歴電子の磁化率）の計算を軌道ごとに分けて行った。これらはバンド計算の結果を用いてタイトバインディングモデルを作成し WANNIER90 コードで計算した。乱雑位相近似を用いた時のスピン感受率は

$$\hat{\chi}^s(q) = \frac{\hat{\chi}^0(q)}{1 - \hat{\Gamma}^s \hat{\chi}^0(q)} \quad (4.1)$$

で表される．ここで， $\hat{\chi}^0(q)$ は自己エネルギー補正のない規約感受率， $\hat{\Gamma}^s$ はスピンに対するの裸のクーロン相互作用である．ハットは行列である事を表す．簡単に言うと， $\hat{\chi}^0(q)$ は電子相関を考慮しない単純なスピン感受率で， $\hat{\Gamma}^s$ という電子相関を考慮することで，式 (4.1) のような補正されたスピン感受率を計算している． $\hat{\chi}^0(q)$ は成分ごとに書くと， l, l', m, m' を軌道として，

$$\chi_{l,l';m,m'}^0(q) = -T \sum_k G_{l,m}^0(k+q) G_{m',l'}^0(k) \quad (4.2)$$

と表される．ここで， \hat{G}^0 は自己エネルギーの無い電子のグリーン関数である．また， $\hat{\Gamma}^s$ は

$$(\Gamma^s)_{l_1 l_2, l_3 l_4} = \begin{cases} U, & l_1 = l_2 = l_3 = l_4 \\ U', & l_1 = l_3 \neq l_2 = l_4 \\ J, & l_1 = l_2 \neq l_3 = l_4 \\ J, & l_1 = l_4 \neq l_2 = l_3 \\ 0, & \text{otherwise.} \end{cases} \quad (4.3)$$

のように，軌道の組み合わせによって相互作用を使い分ける． U は軌道内相互作用， U' は軌道間相互作用， J は交換相互作用を表す．ここでは， $U = 1.06$ eV, $J/U = 0.12$, $U = U' + 2J$ に固定した． J/U の値は第一原理計算で求められる値を用い [30]， U の値はスピンスターナ因子が適切になるように調節してある．

代表的な圧力における， xy 軌道と yz 軌道におけるスピン感受率 χ^s の計算を図 4.13 に示す．スピン感受率は 4 つの軌道指数が同じ規約感受率であり， yz 軌道と xy 軌道におけるスピン感受率は，それぞれ $\chi^s(q)_{yz,yz;yz,yz}$ と $\chi^s(q)_{xy,xy;xy,xy}$ で表される．常圧付近では $(\pi, 0, 0)$ ， $(0, \pi, 0)$ でスピン感受率が大きく，そのようなネスティングベクトルが存在し，揺らぎがある事を意味する．なお， q_z 依存性はほとんど無かった．加圧していくと，バンド構造からも分かるように，ネスティングが悪くなり，スピン感受率も小さくなっていく様子がわかる．

この様子を定量的に判断するために，スピンスターナ因子 α^s を計算する．スピンスターナ因子 α^s とは， $\hat{\Gamma}^s \hat{\chi}^0(q)$ の最大の固有値である． α^s が大きくなれば，スピンの揺らぎが大きい事を示すが，1 に近づく時， $\hat{\chi}^s(q)$ は発散し，スピンの秩序ができる．このスピンスターナ因子 α^s を圧力と共にプロットしたものが図 4.14(a) である．スピンスターナ因子は SC-I で加圧とともに下がっていき，SC-II で僅かに上がっている．遍歴電子のスピン感受率は，平均場近似的に局所磁気モーメントと相關すると考えられるため，IAD の変化とよく対応していると言える．

さらに，図 4.14(b) に，最大の χ_{xy} の固有値と最大の χ_{yz} の固有値の割合を示す．この割合は，cT 転移後に上がる傾向を示す．

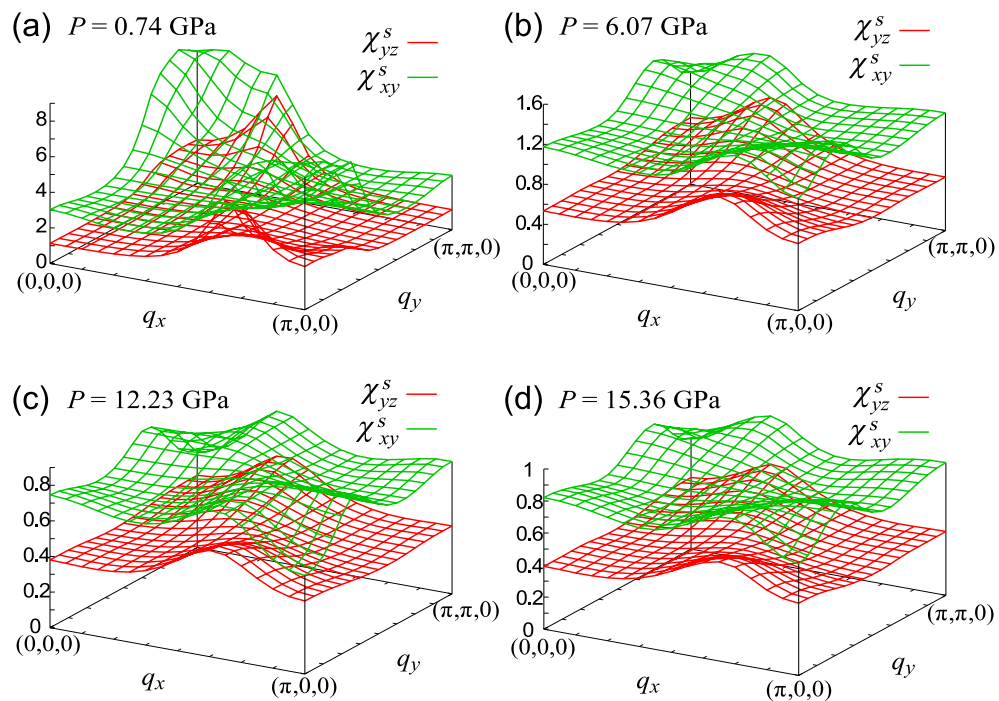


図 4.13 (a-d) 各圧力における, xy 軌道と yz 軌道のスピン感受率 χ^s の波数依存性.

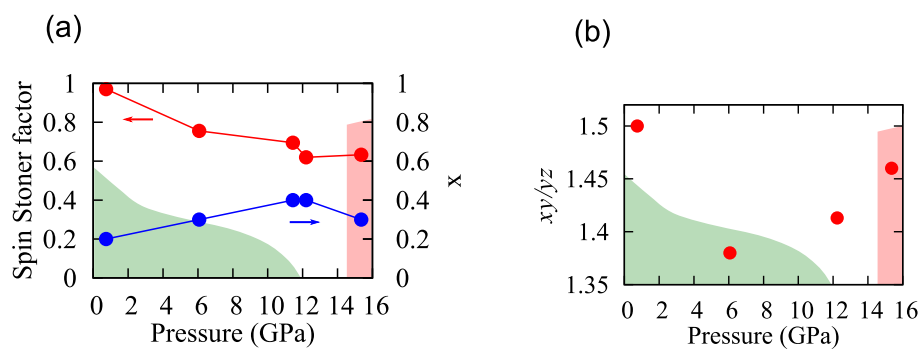


図 4.14 (a) スピンストナー因子 α^s の圧力変化とスピン感受率の計算時に仮定した Cs の量 x .
(b) 最大の χ_{xy} の固有値と最大の χ_{yz} の固有値の割合

4.5.5 考察

以上の結果をまとめると、結晶構造に関しては、超伝導の発現する低温において、 $T \rightarrow cT$ 転移が起こる事を見出した。これは $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ で推測した事と合致する。電子状態/磁気状態に関しては、価数や $3d$ 軌道内の非占有率の割合が変わるなど、 $T \rightarrow cT$ 転移に対応した電子状態の変化を見せ、IAD が SC-II で増大する磁気状態の変化を見せている。さらに、スピン感受率の理論計算から、SC-I では発達していたスピン揺らぎに対応するスピンストナー因子が加圧により一旦抑えられるが、SC-II で僅かに増加する事が見出された。また、軌道ごとのスピン感受率は cT 転移後で xy 軌道のスピン感受率が xz, yz 軌道のスピン感受率に比べて大きくなる。

室温では見えなかった 1 次転移的な $T \rightarrow cT$ 転移が低温で見出されたため、SC-II の発現は $T \rightarrow cT$ 転移に由来すると考えられる。同時に、電子状態/磁気状態が変化しておりコンシスタントである。また、最も特徴的なのは、IAD が SC-II で増大することである。局所磁気モーメントの値は普通加圧によって減少傾向を示すはずである。なぜなら、局所磁気モーメントの発生を担う $\text{Fe } 3d$ 軌道の結晶場が加圧によって分裂が大きくなり、上の t_{2g} 準位に上向きスピンとして入っていた電子が下向きのスピンとして e_g 軌道に入る方がエネルギー的に特となるからである。しかし、SC-II 相ではこれに反して、局所磁気モーメントが増加する傾向を見せている。このような通常と異なる振る舞いを示す局所磁気モーメントが発生する理由としては、電子相関 U の増加が考えられ、電子相関が $\frac{3}{2}U^2\chi^s(q) - \frac{1}{2}U^2\chi^c(q)$ の形でスピン揺らぎと軌道揺らぎについてのペアリング相互作用に組み込まれていることから、これが SC-II に重要な役割を果たしている可能性が高い。局所磁気モーメントは常圧の方が高く、一方 SC-II の方が T_c が高くなっているのは、SC-I, SC-II それぞれで結晶構造が全く異なっているからだと考えられる。スピン感受率の理論計算では、結晶構造が変わった後の SC-II で僅かにスピン揺らぎ（スピンストナー因子）が増加しており、上のペアリング相互作用が増加するため T_c が高いと言える。

近年、大成や山川らは、軌道揺らぎとスピン揺らぎは競合せず、軌道揺らぎがスピン揺らぎによって増大する事を指摘している事や [65, 66], xy 軌道の感受率が xz, yz 軌道の感受率に比べて大きくなると z^2 タイプの軌道揺らぎ (d_{z^2}, d_{xz}, d_{yz} 軌道の占有数が増加し、 $d_{xy}, d_{x^2-y^2}$ 軌道の占有数が減少することに対応した電気四重極) が大きくなることが示されており [65], z^2 タイプの電気四重極の軌道揺らぎが SC-II の超伝導を引き起こしていると理解する事ができる。一方、SC-I の超伝導に関しては、常圧の FeSe が電子ネマティック相に隣接している事との類推で、ネマティック状態が壊れて出現する $x^2 - y^2$ タイプの軌道揺らぎ (t_{2g} 内の d_{xz} 軌道と d_{yz} 軌道の占有率の差に対応する電気四重極) の増大によって発現していると理解する事ができる [65].

第 5 章

総括

5.1 結論

本論文では、加圧によってできるダブルドーム型の超伝導において、 T_c とその時の物理量を比較することで、結晶構造、電子状態およびスピン状態がどのように超伝導と関係しているかを調べた。

$K_xFe_{2-y}Se_2$ の結果

高い T_c のダブルドーム型の超伝導をもつ $K_xFe_{2-y}Se_2$ に対して、室温で結晶構造、電子状態、スピン状態を X 線回折、X 線発光分光、吸収分光、メスバウアー分光を用いて測定した。その結果をまとめると、

1. SC-I と SC-II の間で Fe 空孔子オーダーが 2 次転移的に消える構造転移する
2. c 軸方向の圧縮率が SC-I 側で高く SC-II 側で低い
3. 局所磁気モーメントの圧力変化は SC-I 側が急減で SC-II 側で緩やかに減少する
4. Fe の価数の圧力変化は SC-I 側が急減で SC-II 側で変わらない

事が分かった。これらの圧力変化は全て SC-I と SC-II の間で同時に起こっている。

これらの結果から、結晶構造は、X 線回折の結果から求めた c 軸方向の圧縮率がこの圧力で変化していることから、SC-I では c 軸方向への結合が弱い構造で、SC-II では c 軸方向への結合が強い構造である事が分かる。さらに、結晶構造と対応するように、X 線発光分光や吸収分光、メスバウアー分光の結果が同時に SC-I と SC-II の間の圧力で変化している事と局所磁気モーメントや価数は結晶構造に依存する事から、このような構造の変化が局所磁気モーメントや価数の圧力変化の仕方を変えたと考えられる。

ここでは、 $K_xFe_{2-y}Se_2$ の測定では明確に 1 次転移的な結晶構造の変化が見られておらず、 KFe_2As_2 の実験との類推となるが、SC-I と SC-II の間で、tetragonal (T) 構造から c 軸へと圧縮された collapsed tetragonal (cT) 構造へと変化している事が示唆される。そして、これが SC-II の 1 次転移的な出現の要因だと考えられる。

さらに、T→cT 転移はフェルミ面の構造を変化させる可能性が高く、実際に KFe_2As_2 との類推から、SC-II の起源はフェルミ面が大きく変わる転移が起こったことにより、新たなネスティング条件が出てきたことに由来すると理解する事ができる。

(NH₃)_yCs_{0.4}FeSe の結果

高い T_c のダブルドーム型の超伝導をもつ (NH₃)_yCs_{0.4}FeSe に対して、 T_c よりも低温で結晶構造、電子状態、スピン状態を X 線回折、X 線発光分光、吸収分光を用いて測定した。その結果をまとめると、

1. c 軸の格子定数が誤差の範囲を超えるドロップを見せ、室温では見えなかった 1 次転移的な T→cT 転移が低温で起きる
2. 局所磁気モーメントの圧力変化は SC-I 側が急減するが、一方 SC-II で増大する
3. Fe の価数の圧力変化は SC-I 側が急減で SC-II 側で緩やかな減少になる
4. e_g と t_{2g} の占有率の割合は SC-I と SC-II で大きく異なる
5. SC-I では発達していたスピンストナー因子が加圧により一旦抑えられるが、SC-II で僅かに増加する

事が分かった。

これらの結果から、T→cT 転移が 1 次転移的な局所磁気モーメント、Fe 価数や 3d 軌道の占有の振る舞いを示していると考えられ、1 次転移的な SC-II の発現に対応しているため、T→cT 転移が SC-II の超伝導発現を担っている事が分かった。そして、超伝導体積分率が大きいため、K_xFe_{2-y}Se₂ よりも電子状態、スピン状態の変化は顕著に出ており、SC-II において、局所磁気モーメントは加圧によって明確な増加を示している。このような通常では加圧で下がるはずの局所磁気モーメントが増加するのは、電子相関 U が SC-II で増加していると考えられ、これがペアリング相互作用を増加させ SC-II の高い T_c に重要な役割を果たしている可能性が高い。理論計算では、SC-II でスピン感受率の増大が見られ、ネスティング条件が良くなった事を示唆し、スピンストナー因子が僅かに増えていることから、スピン揺らぎが SC-II で増加している事を示唆する。

さらに、理論との類推で、常圧で FeSe はネマティック相付近にあることの類推で、SC-I では $x^2 - y^2$ タイプの軌道揺らぎが発達し、SC-II ではネマティック相から十分離れた tetragonal 相である事と xy 軌道のスピン感受率が yz 軌道のそれと比べて増大傾向を示している事から、SC-II では z^2 タイプの軌道揺らぎが発現していると考えられる。

結論

本研究では、2 つのダブルドーム型の FeSe 系超伝導体に対して、SC-I 領域から SC-II 領域を通して結晶構造と電子構造の圧力変化を包括的に調べた。それらの測定結果から、結晶構造は 122FeAs 系のみにかぎらず、122/122*FeSe 系でもユニバーサルに T→cT 転移が引き起こされる事が分かった。電子状態やスピン状態もこれに対応して変化しており、T→cT 転移をサポートする。SC-I と SC-II では構造が異なり、別々の要因で超伝導が発現していると示唆される。T→cT 転移は電子状態やスピン状態を大きく変えている事からも分かる通り、フェルミ面の構造を大きく変え、新たなネスティング条件が出て来る。そして、SC-II での局所磁気モーメントの増加から、電子相関が強く現れ、ペアリング相互作用を強くして T_c を増大させていると考えられる。鉄系超伝導の発見当初では重要視されていなかった電子相関 U の役割が銅酸化物系だけでなく鉄系でも重要だということがこのことから示唆される。

そして、理論と比べる事で、SC-I、SC-II ではそれぞれ異なったスピン揺らぎによって軌道揺らぎが増大され、その軌道揺らぎが超伝導を引き起こしている可能性がある。

5.2 今後の展望

本論文の実験で示したように、鉄系超伝導体は結晶構造の変化やキャリアの変化で簡単にフェルミ面が変化し、引き起こされるネスティング状態の変化に伴って超伝導状態も変化する。最近、FeSeにおいても Hubbard バンドが見つかるなど [67]、銅酸化物系の特徴と極めて似た性質が見つかっており、電子相関 U の役割が議論され始めている。また、SrTiO₃ 上の薄膜 FeSe に K を堆積させて、電子ドープ濃度を変化させる事でバンドを横切るフェルミエネルギーが上下する形でフェルミ面が変化する様子も見られ、ホールバンドがフェルミ面に現れたり隠れたりする事でリフシツ転移が起こり、そこで T_c も大きく変わる事が指摘された [68]。さらに、基板上の薄膜 FeSe において、基板を変えて FeSe の a/c 比を走査する事で、フェルミ面やネマティック状態も変わってくることが分かってきた [69]。このように、フェルミ面とキャリア濃度を変化させることで、超伝導との対応が研究されてきている。理論面でも、乱雑位相近似ではなく、多体効果をうまく取り入れるバーテックス補正を取り入れることで、スピン揺らぎによる軌道揺らぎの協奏的発達が示唆されるなど、実験を上手く説明しようとする理論が出てきている [66]。今後、他の鉄系超伝導体でも、これらのように、結晶構造の変化によるフェルミ面の構造変化、キャリア濃度変化などを系統的に調べることで、軌道秩序（ネマティック）や磁気秩序（反強磁性/スピン密度波）およびそれらの揺らぎと超伝導の関係は包括的に理解されていくと思われる。さらに、これらの研究によって、銅酸化物系や重い電子系の超伝導の理解にも繋がるかもしれない。

参考文献

- [1] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, Theory of superconductivity, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [2] 橘高俊一郎 Web サイト, <http://sakaki.issp.u-tokyo.ac.jp/user/kittaka/contents/others/tc-history.html>
- [3] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, and H. Schäfer, Superconductivity in the presence of strong Pauli paramagnetism: CeCu_2Si_2 , *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1892 (1979).
- [4] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- [5] M. Monteverde, C. Acha, M. Nunez-Regueiro, D. A. Pavlov, K. A. Lokshin, S. N. Putilin, and E. V. Antipov, $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$, *Europhys. Lett.* **72**, 458 (2005).
- [6] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, Iron-based layered superconductor $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$ ($x = 0.05\text{--}0.12$) with $T_c = 26$ K, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [7] Z.-A. Ren, W. Lu, J. Yang, W. Yi, X.-L. Shen, Zheng-Cai, G.-C. Che, X.-L. Dong, L.-L. Sun, F. Zhou, and Z.-X. Zhao, Superconductivity at 55 K in iron-based F-doped layered quaternary compound $\text{Sm}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$, *Chin. Phys. Lett.* **25**, 2215 (2008).
- [8] S. He, J. He, W. Zhang, L. Zhao, D. Liu, X. Liu, D. Mou, Y.-B. Ou, Q.-Y. Wang, Z. Li, L. Wang, Y. Peng, Y. Liu, C. Chen, L. Yu, G. Liu, X. Dong, J. Zhang, C. Chen, Z. Xu, X. Chen, X. Ma, Q. Xue, and X. J. Zhou, Phase diagram and electronic indication of high-temperature superconductivity at 65 K in single-layer FeSe films, *Nat. Mater.* **12**, 605 (2013).
- [9] J.-F. Ge, Z.-L. Liu, C. Liu, C.-L. Gao, D. Qian, Q.-K. Xue, Y. Liu, and J.-F. Jia, Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO_3 , *Nat. Mater.* **14**, 285 (2015).
- [10] G. Stewart, Superconductivity in iron compounds, *Rev. Mod. Phys.* **83**, 1589 (2011).
- [11] X. Chen, P. Dai, D. Feng, T. Xiang, and F.-C. Zhang, Iron-based high transition temperature superconductors, *Nat. Sci. Rev.* **1**, 371 (2014).
- [12] H. Hosono and K. Kuroki, Iron-Based Superconductors: current status of materials and pairing mechanism, *Physica C* **514**, 399 (2015).
- [13] N. Fujiwara, S. Tsutsumi, S. Iimura, S. Matsuishi, H. Hosono, Y. Yamakawa, and H. Kontani, Detection of antiferromagnetic ordering in heavily doped $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ pnictide superconductors using nuclear-magnetic-resonance techniques, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 097002 (2013).

- [14] M. Hiraishi, S. Iimura, K. M. Kojima, J. Yamaura, H. Hiraka, K. Ikeda, P. Miao, Y. Ishikawa, S. Torii, M. Miyazaki, I. Yamauchi, A. Koda, K. Ishii, M. Yoshida, J. Mizuki, R. Kadono, R. Kumai, T. Kamiyama, T. Otomo, Y. Murakami, S. Matsuishi, and H. Hosono, Bipartite magnetic parent phases in the iron oxypnictide superconductor, *Nat. Phys.* **10**, 300 (2014).
- [15] K. Kuroki, S. Onari, R. Arita, H. Usui, Y. Tanaka, H. Kontani, and H. Aoki, Unconventional pairing originating from the disconnected Fermi surfaces of superconducting $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 087004 (2008).
- [16] K. Kuroki, H. Usui, S. Onari, R. Arita, and H. Aoki, Pnictogen height as a possible switch between high- T_c nodeless and low- T_c nodal pairings in the iron-based superconductors, *Phys. Rev. B* **79**, 224511, (2009).
- [17] D. J. Singh and M.-H. Du, Density functional study of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$: A low carrier density superconductor near itinerant magnetism, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 237003 (2008).
- [18] I. I. Mazin, D. J. Singh, M. D. Johannes, and M. H. Du. Unconventional superconductivity with a sign reversal in the order parameter of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 057003 (2008).
- [19] K. Nakayama, T. Sato, P. Richard, Y.-M. Xu, Y. Sekiba, S. Souma, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, H. Ding, and H. Takahashi, Superconducting gap symmetry of $\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ studied by angle-resolved photoemission spectroscopy, *Europhys. Lett* **85**, 67002 (2009).
- [20] S. Onari and H. Kontani, Violation of Anderson's theorem for the sign-reversing s -wave state of iron-pnictide superconductors, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 177001 (2009).
- [21] M. Sato, Y. Kobayashi, S. C. Lee, H. Takahashi, E. Satomi, and Y. Miura, Studies on effects of impurity doping and NMR measurements of La 1111 and/or Nd 1111 Fe-pnictide superconductors, *J. Phys. Soc. Jpn.* **79**, 014710 (2010).
- [22] C. Tarantini, M. Putti, A. Gurevich, Y. Shen, R. K. Singh, J. M. Rowell, N. Newman, D. C. Larbalestier, P. Cheng, Y. Jia, and H.-H. Wen, Suppression of the critical temperature of superconducting $\text{NdFeAs}(\text{O},\text{F})$ single crystals by Kondo-like defect sites induced by α -particle irradiation, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 087002 (2010).
- [23] H. Kontani and S. Onari, Orbital-fluctuation-mediated superconductivity in iron pnictides: analysis of the five-orbital hubbard-holstein model, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 157001 (2010).
- [24] Y. Mizuguchi, Y. Hara, K. Deguchi, S. Tsuda, T. Yamaguchi, K. Takeda, H. Kotegawa, H. Tou, and Y. Takano, Anion height dependence of T_c for the Fe-based superconductor, *Supercond. Sci. Tech.* **23**, 054013 (2010).
- [25] C. H. Lee, K. Kihou, A. Iyo, H. Kito, P. M. Shirage, and H. Eisaki, Relationship between crystal structure and superconductivity in iron-based superconductors, *Sol. St. Commun.* **152**, 644 (2012).
- [26] T. Hatakeda, T. Noji, K. Sato, T. Kawamata, M. Kato, and Y. Koike, New alkali-metal- and 2-phenethylamine-intercalated superconductors $A_x(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N})_y\text{Fe}_{1-z}\text{Se}$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$) with the largest interlayer spacings and $T_c \sim 40$ K, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 103702 (2016).
- [27] F.-C. Hsu, J.-Y. Luo, K.-W. Yeh, T.-K. Chen, T.-W. Huang, P. M. Wu, Y.-C. Lee, Y.-L. Huang, Y.-Y. Chu, D.-C. Yan, and M.-K. Wu, Superconductivity in the PbO -type structure

- α -FeSe, Proc. Natl. Acad. Sci. **105**, 14262 (2008).
- [28] S. Medvedev, T. M. McQueen, I. A. Troyan, T. Palasyuk, M. I. Eremets, R. J. Cava, S. Naghavi, F. Casper, V. Ksenofontov, G. Wortmann, and C. Felser, Electronic and magnetic phase diagram of β -Fe_{1.01}Se with superconductivity at 36.7 K under pressure, Nat. Mater. **8**, 630 (2009).
- [29] J. P. Sun, K. Matsuura, G. Z. Ye, Y. Mizukami, M. Shimozawa, K. Matsubayashi, M. Yamashita, T. Watashige, S. Kasahara, Y. Matsuda, J.-Q. Yan, B. C. Sales, Y. Uwatoko, J.-G. Cheng, and T. Shibauchi, Dome-shaped magnetic order competing with high-temperature superconductivity at high pressures in FeSe, Nat. Commun. **7**, 12146 (2016).
- [30] T. Miyake, K. Nakamura, R. Arita, and M. Imada, Comparison of *ab initio* low-energy models for LaFePO, LaFeAsO, BaFe₂As₂, LiFeAs, FeSe, and FeTe: Electron correlation and covalency, J. Phys. Soc. Jpn. **79**, 044705 (2010).
- [31] J. Guo, S. Jin, G. Wang, S. Wang, K. Zhu, T. Zhou, M. He, and X. Chen, Superconductivity in the iron selenide K_xFe₂Se₂ ($0 \leq x \leq 1.0$), Phys. Rev. B **82** 180520 (2010).
- [32] L. Sun, X.-J. Chen, J. Guo, P. Gao, Q.-Z. Huang, H. Wang, M. Fang, X. Chen, G. Chen, Q. Wu, C. Zhang, D. Gu, X. Dong, L. Wang, K. Yang, A. Li, X. Dai, H.-K. Mao, and Z. Zhao, Re-emerging superconductivity at 48 kelvin in iron chalcogenides, Nature **483**, 67 (2012).
- [33] M. Izumi, L. Zheng, Y. Sakai, H. Goto, M. Sakata, Y. Nakamoto, H. L. T. Nguyen, T. Kagayama, K. Shimizu, S. Araki, T. C. Kobayashi, T. Kambe, D. Gu, J. Guo, J. Liu, Y. Li, L. Sun, K. Prassides, and Y. Kubozono, Emergence of double-dome superconductivity in ammoniated metal-doped FeSe, Sci. Rep. **5** 9477 (2015).
- [34] SPring-8 Web サイト, http://www.spring8.or.jp/ja/about_us/whats_sr/sp8_features/
- [35] SPring-8 Web サイト, http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2001/010228/
- [36] J.-P. Rueff and A. Shukla, Inelastic x-ray scattering by electronic excitations under high pressure. Rev. Mod. Phys. **82**, 847 (2010).
- [37] 林久史, X線非弾性散乱分光の現在, 分光研究 **53**, 283 (2004).
- [38] H. Hayashi, A. Sato, T. Azumi, Y. Udagawa, T. Inami, K. Ishii, and K. B. Garg, Local spin ordering in the antiferromagnetic as well as paramagnetic LaMnO₃ phase revealed by polarized spin-selected $1s \rightarrow 3d$ absorption spectra, Phys. Rev. B **73**, 134405 (2006).
- [39] H. Gretarsson, A. Lupascu, J. Kim, D. Casa, T. Gog, W. Wu, S. R. Julian, Z. J. Xu, J. S. Wen, G. D. Gu, R. H. Yuan, Z. G. Chen, N.-L. Wang, S. Khim, K. H. Kim, M. Ishikado, I. Jarrige, S. Shamoto, J.-H. Chu, I. R. Fisher, and Y.-J. Kim, Revealing the dual nature of magnetism in iron pnictides and iron chalcogenides using x-ray emission spectroscopy, Phys. Rev. B **84**, 100509 (2011).
- [40] 山本孝, $3d$ 遷移金属の X 線吸収スペクトルのプレエッジピークは電気四重極遷移か電気双極子遷移か?, X線分析の進歩 **38**, 45 (2007).
- [41] JAEA プレスリリース, 電子検出により放射光メスbauer吸収分光法の測定効率を大幅向上 (2013) <http://www.jaea.go.jp/02/press2013/p14022701/index.html>
- [42] K. Syassen, Ruby under pressure, High Press. Res. **28**, 75 (2008).

- [43] H. K. Mao, P. M. Bell, J. W. Shaner, and D. J. Steinberg, Specific volume measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and calibration of the ruby R_1 fluorescence pressure gauge from 0.06 to 1 Mbar, *J. Appl. Phys.* **49**, 3276 (1978).
- [44] A. Ricci, N. Poccia, B. Joseph, G. Arrighetti, L. Barba, J. Plaisier, G. Campi, Y. Mizuguchi, H. Takeya, Y. Takano, N. L. Saini, and A. Bianconi, Intrinsic phase separation in superconducting $K_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ ($T_c = 31.8$ K) single crystals, *Supercond. Sci. Tech.* **24**, 082002 (2011).
- [45] F. Chen, M. Xu, Q. Ge, Y. Zhang, Z. Ye, L. Yang, J. Jiang, B. Xie, R. Che, M. Zhang, A. Wang, X. Chen, D. Shen, J. Hu, and D. Feng, Electronic identification of the parental phases and mesoscopic phase separation of $K_xFe_{2-y}Se_2$ superconductors, *Phys. Rev. X* **1**, 021020 (2011).
- [46] M. Tanaka, Y. Yanagisawa, S. J. Denholme, M. Fujioka, S. Funahashi, Y. Matsushita, N. Ishizawa, T. Yamaguchi, H. Takeya, and Y. Takano, Origin of the higher- T_c phase in the $K_xFe_{2-y}Se_2$ system, *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 044710 (2016).
- [47] W. Bao, Q.-Z. Huang, G.-F. Chen, M. A. Green, D.-M. Wang, J.-B. He, and Y.-M. Qiu, A novel large moment antiferromagnetic order in $K_{0.8}Fe_{1.6}Se_2$ superconductor. *Chinese Phys. Lett.* **28**, 086104 (2011).
- [48] T. Qian, X.-P. Wang, W.-C. Jin, P. Zhang, P. Richard, G. Xu, X. Dai, Z. Fang, J.-G. Guo, X.-L. Chen, and H. Ding, Absence of a holelike Fermi surface for the iron-based $K_{0.8}Fe_{1.7}Se_2$ superconductor revealed by angle-resolved photoemission spectroscopy, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 187001 (2011).
- [49] P. Gao, R. Yu, L. Sun, H. Wang, Z. Wang, Q. Wu, M. Fang, G. Chen, J. Guo, C. Zhang, D. Gu, H. Tian, J. Li, J. Liu, Y. Li, X. Li, S. Jiang, K. Yang, A. Li, Q. Si, and Z. Zhao, Role of the 245 phase in alkaline iron selenide superconductors revealed by high-pressure studies, *Phys. Rev. B* **89**, 094514 (2014).
- [50] S. Landsgesell, D. Abou-Ras, T. Wolf, D. Alber, and K. Prokeš, Direct evidence of chemical and crystallographic phase separation in $K_{0.65}Fe_{1.74}Se_2$, *Phys. Rev. B* **86**, 224502 (2012).
- [51] T. Ozaki, H. Takeya, H. Okazaki, K. Deguchi, S. Demura, Y. Kawasaki, H. Hara, T. Watanabe, T. Yamaguchi, and Y. Takano. One-step synthesis of $K_xFe_{2-y}Se_2$ single crystal for high critical current density, *Europhys. Lett.* **98**, 27002 (2012).
- [52] A. P. Hammersley, ESRF Internal Report, ESRF97HA02T, FIT2D: An Introduction and Overview (1997).
- [53] A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch, and D. Hausermann, Two-dimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan. *High Pressure Res.* **14**, 235 (1996).
- [54] J. Guo, X.-J. Chen, J. Dai, C. Zhang, J. Guo, X. Chen, Q. Wu, D. Gu, P. Gao, L. Yang, K. Yang, X. Dai, H.-K. Mao, L. Sun, and Z. Zhao, Pressure-driven quantum criticality in iron-selenide superconductors, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 197001 (2012).
- [55] N. Lazarevic, M. Abeykoon, P. Stephens, H. Lei, E. Bozin, C. Petrovic, and Z. Popovic, Vacancy-induced nanoscale phase separation in $K_xFe_{2-y}Se_2$ single crystals evidenced by raman scattering and powder x-ray diffraction, *Phys. Rev. B* **86**, 054503 (2012).

-
- [56] Z. Yu, L. Wang, L. Wang, H. Liu, J. Zhao, C. Li, S. Sinogeikin, W. Wu, J. Luo, N. Wang, K. Yang, Y. Zhao, and H.-K. Mao, Conventional empirical law reverses in the phase transitions of 122-type iron-based superconductors, *Sci. Rep.* **4**, 7172 (2014).
 - [57] E. Stavrou, X.-J. Chen, A. R. Oganov, A. F. Wang, Y. J. Yan, X. G. Luo, X. H. Chen, and A. F. Goncharov, Formation of As-As interlayer bonding in the collapsed tetragonal phase of NaFe_2As_2 under pressure. *Sci. Rep.* **5**, 9868 (2015).
 - [58] Y. Nakajima, R. Wang, T. Metz, X. Wang, L. Wang, H. Cynn, S. T. Weir, J. R. Jeffries, and J. Paglione, High-temperature superconductivity stabilized by electron-hole interband coupling in collapsed tetragonal phase of KFe_2As_2 under high pressure. *Phys. Rev. B* **91**, 060508 (2015).
 - [59] V. Ksenofontov, S. Medvedev, L. Schoop, G. Wortmann, T. Palasyuk, V. Tsurkan, J. Deisenhofer, A. Loidl, and C. Felser, Superconductivity and magnetism in $\text{Rb}_{0.8}\text{Fe}_{1.6}\text{Se}_2$ under pressure. *Phys. Rev. B* **85**, 214519 (2012).
 - [60] L. Zheng, M. Izumi, Y. Sakai, R. Eguchi, H. Goto, Y. Takabayashi, T. Kambe, T. Onji, S. Araki, T. C. Kobayashi, J. Kim, A. Fujiwara, and Y. Kubozono, Superconductivity in $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$, *Phys. Rev. B* **88**, 094521 (2013).
 - [61] L. Zheng, X. Miao, Y. Sakai, H. Goto, E. Uesugi, R. Eguchi, S. Nishiyama, K. Sugimoto, A. Fujiwara, and Y. Kubozono, Correlation of superconductivity with crystal structure in $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_x\text{FeSe}$, *Phys. Rev. B* **93**, 104508 (2016).
 - [62] F. Izumi and K. Momma, Three-dimensional visualization in powder diffraction, *Solid State Phenom.* **130**, 15 (2007).
 - [63] J. Chen, S. Haw, J. Lee, T. Chou, S. Chen, K. Lu, Y. Liang, Y. Lee, N. Hiraoka, H. Ishii, K. Tsuei, E. Huang, and T. Yang, Pressure dependence of the electronic structure and spin state in $\text{Fe}_{1.01}\text{Se}$ superconductors probed by x-ray absorption and x-ray emission spectroscopy, *Phys. Rev. B* **84**, 125117 (2011).
 - [64] R. S. Kumar, Y. Zhang, Y. Xiao, J. Baker, A. Cornelius, S. Veeramalai, P. Chow, C. Chen, and Y. Zhao, Pressure induced high spin-low spin transition in FeSe superconductor studied by x-ray emission spectroscopy and *ab initio* calculations, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 061913 (2011).
 - [65] S. Onari, Y. Yamakawa, and H. Kontani, High- T_c superconductivity near the anion height instability in Fe-based superconductors: Analysis of $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 187001 (2014).
 - [66] 山川洋一, 紺谷浩, 「電子ドーピング FeSe における s 波高温超伝導 軌道・スピン揺らぎの協力機構」, 日本物理学会第 72 回年次大会, 18aL42-4, 2017 年 3 月.
 - [67] M. D. Watson, S. Backes, A. A. Haghighirad, M. Hoesch, T. K. Kim, A. I. Coldea, and R. Valentí, Formation of hubbard-like bands as a fingerprint of strong electron-electron interactions in FeSe , *Phys. Rev. B* **95**, 081106 (2017).
 - [68] X. Shi, Z.-Q. Han, X.-L. Peng, P. Richard, T. Qian, X.-X. Wu, M.-W. Qiu, S. C. Wang, J. P. Hu, Y. J. Sun, and H. Ding, Enhanced superconductivity accompanying a Lifshitz transition in electron-doped FeSe monolayer, *Nat. Commun.* **8**, 14988 (2017).
 - [69] G. N. Phan, K. Nakayama, K. Sugawara, T. Sato, T. Urata, Y. Tanabe, K. Tanigaki, F. Nabeshima, Y. Imai, A. Maeda, and T. Takahashi, Effects of strain on the electronic struc-

ture, superconductivity, and nematicity in FeSe studied by angle-resolved photoemission spectroscopy, Phys. Rev. B **95**, 224507 (2017).

研究業績

論文発表

主要論文

- [1] Y. Yamamoto, H. Yamaoka, M. Tanaka, H. Okazaki, T. Ozaki, Y. Takano, J.-F. Lin, H. Fujita, T. Kagayama, K. Shimizu, N. Hiraoka, H. Ishii, Y.-F. Liao, K.-D. Tsuei and J. Mizuki, Origin of Pressure-induced Superconducting Phase in $K_xFe_{2-y}Se_2$ studied by Synchrotron X-ray Diffraction and Spectroscopy, *Sci. Rep.* **6**, 30946 (2016).

共著論文

- [1] H. Yamaoka, N. Tsujii, Y. Utsumi, H. Sato, I. Jarrige, Y. Yamamoto, J.-F. Lin, N. Hiraoka, H. Ishii, K.-D. Tsuei, and J. Mizuki, Valence transitions in the heavy-fermion compound YbCuAl as a function of temperature and pressure, *Phys. Rev. B* **87**, 205120 (2013).
- [2] Y. Zekko, Y. Yamamoto, H. Yamaoka, H. Tajima, T. Nishioka, F. Strigari, A. Severing, J.-F. Lin, N. Hiraoka, H. Ishii, K.-D. Tsuei, and J. Mizuki, Correlation between the valence state of Ce and magnetic transition in $Ce(Ru_{1-x}Fe_x)_2Al_{10}$ studied by resonant x-ray emission spectroscopy, *Phys. Rev. B* **89**, 125108 (2014).
- [3] H. Yamaoka, Y. Ikeda, I. Jarrige, N. Tsujii, Y. Zekko, Y. Yamamoto, J. Mizuki, J.-F. Lin, N. Hiraoka, H. Ishii, K.-D. Tsuei, T. C. Kobayashi, F. Honda, and Y. Ōnuki, Role of Valence Fluctuations in the Superconductivity of Ce122 Compounds, *Phys. Rev. Lett.* **113**, 086403 (2014).
- [4] H. Fujita, T. Kagayama, K. Shimizu, Y. Yamamoto, J. Mizuki, H. Okazaki, Y. Takano, Pressure dependence of superconductive transition temperature on $K_xFe_{2-y}Se_2$, *J. Phys.: Conference Series* **592**, 012070 (2015).
- [5] H. Yamaoka, Y. Yamamoto, E. F. Schwier, N. Tsujii, M. Yoshida, Y. Ohta, H. Sakurai, J.-F. Lin, N. Hiraoka, H. Ishii, K.-D. Tsuei, M. Arita, K. Shimada, and Jun'ichiro Mizuki, Pressure-induced phase transition in $LaCo_5$ studied by x-ray emission spectroscopy, x-ray diffraction, and density functional theory, *Phys. Rev. B* **94**, 165156 (2016).
- [6] H. Yamaoka, Y. Yamamoto, J.-F. Lin, J. J. Wu, X. Wang, C. Jin, M. Yoshida, S. Onari, S. Ishida, Y. Tsuchiya, N. Takeshita, N. Hiraoka, H. Ishii, K.-D. Tsuei, P. Chow, Y. Xiao, and J. Mizuki, Electronic structures and spin states of $BaFe_2As_2$ and $SrFe_2As_2$ probed by x-ray emission spectroscopy at Fe and As K-absorption edges, *Phys. Rev. B* **96**, 085129 (2017).
- [7] K. Ishii, T. Tohyama, S. Asano, K. Sato, M. Fujita, S. Wakimoto, K. Tustsui, S. Sota, J.

- Miyawaki, H. Niwa, Y. Harada, J. Pelliciari, Y. Huang, T. Schmitt, Y. Yamamoto, and J. Mizuki, Observation of momentum-dependent charge excitations in hole-doped cuprates using resonant inelastic x-ray scattering at the oxygen K edge, *Phys. Rev. B* **96**, 115148 (2017).
- [8] M. Taguchi, H. Yamaoka, Y. Yamamoto, H. Sakurai, N. Tsujii, M. Sawada, H. Daimon, K. Shimada, and J. Mizuki, Unusual coexistence of negative and positive charge transfer in mixed-valence $\text{Na}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$, *Phys. Rev. B* **96**, 245113 (2017).
- [9] H. Yamaoka, N. Tsujii, M. Suzuki, Y. Yamamoto, I. Jarrige, H. Sato, J.-F. Lin, T. Mito, J. Mizuki, H. Sakurai, O. Sakai, N. Hiraoka, H. Ishii, K.-D. Tsuei, M. Giovannini and E. Bauer, Pressure-induced anomalous valence crossover in cubic YbCu_5 -based compounds, *Sci. Rep.* **7**, 5846 (2017).
- [10] H. Yamaoka, P. Thunström, N. Tsujii, K. Katoh, Y. Yamamoto, E. F. Schwier, K. Shimada, H. Iwasawa, M. Arita, I. Jarrige, N. Hiraoka, H. Ishii, K.-D. Tsuei and J. Mizuki, Electronic structure of ferromagnetic heavy fermion, YbPdSi , YbPdGe , and YbPtGe studied by photoelectron spectroscopy, x-ray emission spectroscopy, and DFT+DMFT calculations, *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 475502 (2017).
- [11] H. Yamaoka, N. Tsujii, Y. Yamamoto, Y. Michiue, J.-F. Lin, N. Hiraoka, H. Ishii, K.-D. Tsuei, and J. Mizuki, Reentrant valence transition in $\text{YbCu}_{4.5}$ under pressure, *Phys. Rev. B* **97**, 085106 (2018).

学会発表（丸印は発表者を表す）

国際学会（ポスター）

- [1] Y. Zekko, Y. Yamamoto, H. Yamaoka, T. Nishioka, Y. Ikeda, F. Strigari, A. Serving, J.-F. Lin, N. Hiraoka, H. Ishii, K.-D. Tsuei, and ○J. Mizuki, “Electronic correlation with magnetic transition in $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Al}_{10}$ studied by resonant x-ray emission spectroscopy”, The 8th International Conference on Inelastic X-ray Scattering, SLAC CA USA, August 2013.
- [2] ○Y. Yamamoto, H. Yamaoka, H. Ishii, N. Hiraoka, K.-D. Tsuei, J.-F. Lin, H. Fujita, T. Kagayama, K. Shimizu, M. Tanaka, H. Okazaki, T. Ozaki, Y. Takano and J. Mizuki, “Electronic and crystal structures of $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ under high pressure studied by x-ray emission spectroscopy and x-ray diffraction”, The 9th International Conference on Inelastic X-ray Scattering, NSRRC Hsinchu Taiwan, November 2015.
- [3] ○Y. Yamamoto, H. Yamaoka, M. Yoshida, R. Tanaka, S. Shonai, N. Hirao, S. Kawaguchi, Y. Ohishi, L. Zheng, X. Miao, Y. Kubozono, S. Onari, J.-F. Lin, N. Hiraoka, H. Ishii, K.-D. Tsuei and J. Mizuki, Origin of the pressure-induced second superconducting phase of $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ with double-dome superconductivity, The 10th International Conference on Inelastic X-ray Scattering, DESY Hamburg Germany, August 2017.

国内学会

- [1] ○ 舌古裕美子, 山岡人志, 山本義哉, Fabio Strigari, 西岡孝, Jung-Fu Lin, 平岡望, 石井啓文, Ku-Ding Tsuei, 水木純一郎, 「 $\text{Ce}(\text{Ru}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{Al}_{10}$ の X 線非弾性散乱測定 : Ce 価数の組成・圧力

- 依存性」, 日本物理学会第 68 回年次大会, 29aPXZE-7, 広島大学東広島キャンパス, 2013 年 3 月, 口頭
- [2] ○ 舌古裕美子, 山本義哉, 川瀬里美, 山岡人志, 池田陽一, Fabio Strigari, Andrea Severing, 田島史郷, 西岡孝, Jung-Fu Lin, 平岡望, 石井啓文, Ku-Ding Tsuei, 水木純一郎, 「Ce(Ru_{1-x}Fe_x)₂Al₁₀, Ce(Ru_{1-x}Rh_x)₂Al₁₀ の X 線非弾性散乱測定: Ce 価数の組成・圧力依存性」, 日本物理学会 2013 年秋季大会, 徳島大学常三島キャンパス, 25aED-4, 2013 年 9 月, 口頭
- [3] ○ 舌古裕美子, 山本義哉, 川瀬里美, 山岡人志, 池田陽一, Fabio Strigari, Andrea Severing, 田島史郷, 西岡孝, Jung-Fu Lin, 平岡望, 石井啓文, Ku-Ding Tsuei, 有田将司, 仲武昌史, 島田賢也, 生天目博文, 谷口雅樹, 水木純一郎, 「Ce(Rh_{1-x}T_x)₂Al₁₀ 系 ($T = \text{Fe, Rh}$) の電子構造と結晶構造: 共鳴非弾性 X 線散乱, 光電子分光, X 線回折測定」, 第 27 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 3C007, 広島国際会議場 (広島市), 2014 年 1 月, 口頭
- [4] ○ 山本義哉, 舌古裕美子, 川瀬里美, 山岡人志, Jung-Fu Lin, 石井啓文, 平岡望, Ku-Ding Tsuei, 藤田秀紀, 加賀山朋子, 清水克哉, 岡崎宏之, 尾崎壽紀, 高野義彦, 水木純一郎, 「鉄系超伝導体 K_xFe_{2-y}Se₂ の高圧下での X 線回折と共鳴非弾性 X 線散乱測定」, 日本物理学会第 69 回年次大会, 30pCE-2, 東海大学湘南キャンパス, 2014 年 3 月, 口頭
- [5] ○ 山岡人志, 池田陽一, Ignace Jarrige, 辻井直人, 舌古裕美子, 山本義哉, 水木純一郎, Jung-Fu Lin, 平岡望, 石井啓文, Ku-Ding Tsuei, 小林達夫, 本多史憲, 大貫敦睦, 「Ce122 系超伝導体における Ce 価数の圧力・組成依存性」, 日本物理学会第 69 回年次大会, 30aBE-8, 東海大学湘南キャンパス, 2014 年 3 月, 口頭
- [6] ○ 藤田秀紀, 加賀山朋子, 清水克哉, 山本義哉, 水木純一郎, 田中将嗣, 高野義彦, 「鉄系超伝導 K_xFe_{2-y}Se₂ の高圧力下の電気抵抗測定」, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 9aPS-122, 中部大学春日井キャンパス, 2014 年 9 月, ポスター
- [7] ○ 山岡人志, Patrik Thunström, 辻井直人, 加藤健一, Ignace Jarrige, 山本義哉, 舌古裕美子, Eike F. Schwier, 島田賢也, 岩澤英明, 有田将司, 生天目博文, 谷口雅樹, 平岡望, 石井啓文, Ku-Ding Tsuei, 水木純一郎, 「光電子分光, X 線発光分光による強磁性重い電子系化合物 YbPdSi, YbPdGe, YbPtGe の電子構造の測定」, 日本物理学会 2014 年秋季大会, 8aPS-27, 中部大学春日井キャンパス, 2014 年 9 月, ポスター
- [8] ○ 藤田秀紀, 加賀山朋子, 清水克哉, 山本義哉, 水木純一郎, 田中将嗣, 高野義彦, 「K_xFe_{2-y}Se₂ における超伝導相の圧力依存性」, 第 55 回高圧討論会, 1P19, 徳島大学常三島キャンパス, 2014 年 11 月, ポスター
- [9] ○ 山本義哉, 太田雄, 山岡人志, Jung-Fu Lin, 石井啓文, 平岡望, Ku-Ding Tsuei, 藤田秀紀, 加賀山朋子, 清水克哉, 田中将嗣, 岡崎宏之, 尾崎壽紀, 高野義彦, 水木純一郎, 「鉄系超伝導体 K_xFe_{2-y}Se₂ の高圧下での X 線回折と共鳴 X 線発光分光測定」, 第 28 回放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 4E005S, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2015 年 1 月, 口頭
- [10] ○ 山本義哉, 太田雄, 山岡人志, Jung-Fu Lin, 石井啓文, 平岡望, Ku-Ding Tsuei, 藤田秀紀, 加賀山朋子, 清水克哉, 田中将嗣, 岡崎宏之, 尾崎壽紀, 高野義彦, 水木純一郎, 「鉄系超伝導体 K_xFe_{2-y}Se₂ の高圧下での X 線回折と共鳴 X 線発光分光測定」, 日本物理学会第 70 回年次大会, 22aBA-8, 早稲田大学早稲田キャンパス, 2015 年 3 月, 口頭
- [11] ○ 藤田秀紀, 加賀山朋子, 清水克哉, 山本義哉, 水木純一郎, 田中将嗣, 高野義彦, 山岡人志, 「鉄系超伝導 K_xFe_{2-y}Se₂ の高圧力下の電気抵抗測定 II」, 日本物理学会第 70 回年次大会, 24aPS-59,

早稲田大学早稲田キャンパス, 2015 年 3 月, ポスター

- [12] ○山岡人志, 山本義哉, 本多史憲, 太田雄, Jung-Fu Lin, 平岡望, 石井啓文, Ku-Ding Tsuei, 有田将司, 島田賢也, 生天目博文, 谷口雅樹, 水木純一郎, 「Ce115 系超伝導体における Ce 価数の圧力・組成依存性」, 日本物理学会第 70 回年次大会, 22PS-80, 早稲田大学早稲田キャンパス, 2015 年 3 月, ポスター
- [13] ○山本義哉, 山岡人志, 吉田雅洋, 太田雄, 石井啓文, 平岡望, Ku-Ding Tsuei, Jung-Fu Lin, 石井賢司, 山浦淳一, 飯村壮史, 松石聡, 細野秀雄, 水木純一郎, 「鉄系超伝導体 $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ の高圧下での X 線回折と共鳴 X 線発光分光測定」, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 18pDB-10, 関西大学千里山キャンパス, 2015 年 9 月, 口頭
- [14] ○山岡人志, 辻井直人, 鈴木通人, 山本義哉, Ignace Jarrige, 佐藤仁, Jung-Fu Lin, 水戸毅, 櫻井裕也, 平岡望, 石井啓文, Ku-Ding Tsuei, 酒井治, 水木純一郎, M. Giovannini, E. Bauer, 「Cubic YbCu_5 系化合物の高圧下における Yb 価数の異常な振舞い」, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 17a-PS86, 関西大学千里山キャンパス, 2015 年 9 月, ポスター
- [15] ○山岡人志, 山本義哉, E. F. Schwier, 仲武昌史, 澤田正博, 櫻井裕也, 辻井直人, 有田将司, 島田賢也, 生天目博文, 谷口雅樹, 水木純一郎, 「異常な磁気抵抗を示す $(\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Cr}_2\text{O}_4$ の光電子分光, X 線吸収分光, X 線回折による電子構造と結晶構造の測定」, 日本物理学会 2015 年秋季大会, 19aPS-86, 関西大学千里山キャンパス, 2015 年 9 月, ポスター
- [16] ○山岡人志, 山本義哉, 吉田雅洋, 石田茂之, 土屋佳則, 竹下直, Jung-Fu Lin, 平岡望, 石井啓文, Ku-Ding Tsuei, 水木純一郎, 「電子及びホールドーピングされた BaFe_2As_2 の電子状態: X 線発光分光による測定」, 日本物理学会第 71 回年次大会, 21aPS-22, 東北学院大学泉キャンパス, 2016 年 3 月, ポスター
- [17] ○鈴木葉, 河出直哉, 井村敬一郎, 山本義哉, 山岡人志, 平岡望, 石井啓文, 鈴木博之, 水木純一郎, 出口和彦, 佐藤憲昭, 「高圧下共鳴発光分光による価数揺動物質 SmS の電子状態の研究」, 日本物理学会第 71 回年次大会, 22aPS-12, 東北学院大学泉キャンパス, 2016 年 3 月, ポスター
- [18] ○田口宗孝, 山岡人志, 櫻井裕也, 辻井直人, 山本義哉, 水木純一郎, 澤田正博, 島田賢也, 大門寛, 「 $(\text{Na}, \text{Ca})\text{Cr}_2\text{O}_4$ における Cr 2p 内殻 X 線吸収分光の理論解析」, 日本物理学会第 71 回年次大会, 19pBP-2, 東北学院大学泉キャンパス, 2016 年 3 月, 口頭
- [19] ○山本義哉, 山岡人志, 吉田雅洋, 田中利歩, 庄内星加, 黒澤源太, Lu Zheng, 久保園芳博, Jung-Fu Lin, 平岡望, 石井啓文, Ku-Ding Tsuei, 水木純一郎, 「X 線発光分光法による鉄系超伝導体 $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ の低温圧力下の電子状態の測定」, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 14aJA-11, 金沢大学角間キャンパス, 2016 年 9 月, 口頭
- [20] ○山岡人志, 山本義哉, 辻井直人, 吉田雅洋, 太田雄, 櫻井裕也, Lin Jung-Fu, 平岡望, 石井啓文, Tsuei Ku-Ding, 有田将司, 島田賢也, 水木純一郎, 「 LaCo_5 における電子状態と結晶構造の圧力変化: X 線発光分光と X 線回折による Lifshitz transition の観測」, 日本物理学会 2016 年秋季大会, 14aPS-113, 金沢大学角間キャンパス, 2016 年 9 月, ポスター
- [21] ○山本義哉, 山岡人志, 庄内星加, Lu Zheng, 久保園芳博, 平尾直久, 今田沙織, 大石泰生, 水木純一郎, 「鉄系超伝導体 $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ の低温高圧下の XRD 測定」, 日本物理学会第 72 回年次大会, 18aK-PS-27, 大阪大学豊中キャンパス, 2017 年 3 月, ポスター
- [22] ○山岡人志, 山本義哉, 辻井直人, 吉田雅洋, 津田俊輔, 佐藤仁, Awabaikeli Rousuli, 有田将司, 島田賢也, Jung-Fu Lin, 平岡望, 石井啓文, Ku-Ding Tsuei, 水木純一郎, 「 $\text{YbCu}_{2-x}\text{Ga}_x$ にお

- る Yb 価数の温度・圧力依存性」, 日本物理学会第 72 回年次大会, 17pK-PS-48, 大阪大学豊中キャンパス, 2017 年 3 月, ポスター
- [23] ○山本義哉, 三井隆也, 北尾真司, 瀬戸誠, 溝畑尚幸, 尾崎壽紀, 山岡人志, 水木純一郎, 「鉄系超伝導体 $K_xFe_{2-y}Se_2$ の高圧下メスバウアー分光測定」, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 23aPS-15, 岩手大学上田キャンパス, 2017 年 9 月, ポスター
- [24] ○山岡人志, 辻井直人, 山本義哉, Jung-Fu Lin, 平岡望, 石井啓文, Ku-Ding Tsuei, 水木純一郎, 「Cubic Yb_2Cu_9 の圧力による 1 次相転移」, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 22aPS-80, 岩手大学上田キャンパス, 2017 年 9 月, ポスター
- [25] ○廣川慎之介, 出口和彦, 米山祐樹, 横田晋次郎, 井村敬一郎, 佐藤憲昭, 豊永詞, 石政勉, 山本義哉, 山岡人志, 平岡望, 石井啓文, 「Tsai 型クラスターをもつ Yb 系準結晶・近似結晶の磁性」, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 22aPS-99, 岩手大学上田キャンパス, 2017 年 9 月, ポスター
- [26] ○山岡人志, 山本義哉, Eike Schwie, 仲武昌史, 有田将司, 岩澤英明, 島田賢也, 田島史郷, 小野寺蓮太, 西岡孝, 水木純一郎, 「 $Ce(Ru,Rh)_2Al_{10}$ 系の角度分解光電子分光」, 日本物理学会 2017 年秋季大会, 22pPSA-18, 岩手大学上田キャンパス, 2017 年 9 月, ポスター

謝辞

研究生生活を初めてから早 6 年が過ぎました。放射光実験を 6 年もすると、放射光実験に随分と慣れ、自分自身でも成長したと感じさせられます。ビームラインで右も左も分からなかった最初の実験から比べると、とても大きな進歩です。それも、放射光実験の機会を与えて頂いた水木純一郎教授と共同研究して下さった山岡人志専任研究員のおかげです。大変感謝しています。また、ビームラインで多くの助力を頂いた NSRRC の平岡望氏、石井啓文氏、Yen-Fa Liao 氏、Ku-Ding Tuei 氏、JASRI の平尾直久氏、河口沙織氏、大石泰生氏、量研機構の三井隆也氏、京大の瀬戸誠教授、北尾真司准教授にも感謝致します。さらに、試料を作成して頂いた NIMS の田中将嗣氏、岡崎宏之氏、高野義彦氏、関西学院大学の溝畑尚幸氏、尾崎壽紀氏、岡山大の Lu Zheng 氏、Xiao Miao 氏、久保園芳博教授や高压下での抵抗測定をして頂いた阪大の藤田秀紀氏、加賀山朋子准教授、清水克哉教授にもお世話になりました。理論計算をして頂いた岡山大の大成誠一郎教授にも大変お世話になりました。共同研究を進める上で多くの方々と知り合うことができ、とても貴重な経験となりました。同じ研究室メンバーとして研究生生活を共にしてくださった水木研究室の皆様にもお世話になりました。最後になりましたが、今までの勉学、研究生生活を陰ながら支えてくれた家族に大変感謝致します。

2018 年 3 月
山本義哉